

dire
FOLGE, 1951, BAND 8, HEFT 5-8

UNIVERSITY
OF MICHIGAN

MAY 23 1951

PHYSICS
LIBRARY

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude,
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

Der ganzen Reihe 443. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

F. MOGLICH
Berlin



JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionschluß am 15. Februar 1951

Inhalt

	Seite
Helmut Freymark, Kiel: Über ein neues Bandensystem des C_2 -Moleküls im Ultravioletten. (Mit 10 Abbildungen)	221
Hans Gunther Heide, Berlin Buch: Zum Lorentzfaktor für Drehkristallverfahren. (Mit 3 Abbildungen)	240
Teodor Schlomka, Hannover: Das Ohmsche Gesetz bei bewegten Körpern	246
Erwin Saar, Mainz: Modellversuche zum Tröpfchenmodell des Atomkerns. (Mit 12 Abbildungen)	253
Kurt Artmann, Hamburg: Brechung und Reflexion einer seitlich begrenzten (Licht-)Welle an der ebenen Trennfläche zweier Medien in Nähe des Grenzwinkels der Totalreflexion. (Mit 4 Abbildungen)	270
Kurt Artmann, Hamburg: Zur Reflexion einer seitlich begrenzten Lichtwelle am dünneren Medium in einem Abstand vom Grenzwinkel der Totalreflexion. (Mit 2 Abbildungen)	285
E. A. Niekisch, Berlin: Zur Photoleitfähigkeit von Cadmiumsulfid-Einkristallen bei tiefen Temperaturen. (Mit 4 Abbildungen)	291
Gerhart Lüders, Hamburg: Der Starkeffekt des Wasserstoffs bei kleinen Feldstärken. (Mit 11 Abbildungen)	301
Gerhart Lüders, Hamburg: Über die Zustandsänderung durch den Meßprozeß	322
W. Krug und E. Lau, Berlin-Karow: Ein Interferenzmikroskop für Durch- und Auflichtbeobachtungen. (Mit 9 Abbildungen)	329
H. Neuert, Hamburg: Über den Mechanismus des Entladungsvorgangs bei den übergroßen Impulsen in reinen Dampfpählern. (Mit 2 Abbildungen)	341
Hanswalter Giesekus, Dormagen (Niederrhein): Das Linienspektrum der kristallinen Salze der Seltenen Erden. I. Die Aufspaltung der Elektronen-Terme der Ionen der Seltenen Erden im Kristallfeld (Statisches Einatom-Modell), insbesondere beim Bromat-Enneahydrat. (Mit 3 Abbildungen)	350
Hanswalter Giesekus, Dormagen (Niederrhein): Das Linienspektrum der kristallinen Salze der Seltenen Erden. II. Die Überlagerung von Schwingungstermen bei den Ionen der Seltenen Erden im Kristallfeld (Dynamisches Einatom-Modell). (Mit 2 Abbildungen)	373
E. Hückel und W. Bingel, Marburg/Lahn: Ein quantenmechanisches eindimensionales Modell für spezielle lineare endliche Molekülketten (als denkbare Modell für Kraftwirkungen zwischen Genmolekülen im Protoplasma). (Mit 9 Abbildungen)	391
Joseph Himpan, Suresnes (Seine), France: Elektronenoptische Theorie der Ablenkung eines ausgedehnten elektronenoptischen Bildes mittels gekreuzter elektrischer Ablenkssysteme. (Mit 10 Abbildungen)	405
Walter Glaser, Wien und Berlin: Beichtigung zu der Arbeit „Berechnung der optischen Konstanten starker magnetischer Elektronenlinsen“. Ann. Physik (6) 7, 213 (1950)	423
Namenregister für Band 7 und 8	425

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

• Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Prof. Dr. F. Möglich, (1) Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74, einzusenden.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittelbar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band DM 34.— zuzügl. Postgebühren. Einzelpreis dieses Heftes DM 20.80.

ANNALEN DER PHYSIK

6. FOLGE * BAND 8, HEFT 5-8 * 1951

Über ein neues Bandensystem des C_2 -Moleküls im Ultraviolett¹⁾

Von Helmut Freymark

(Mit 10 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues bisher unbekanntes Bandensystem des C_2 -Moleküls im Ultraviolett aufgezeigt. Es handelt sich um einen ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Pi_u$ -Übergang. Der untere Term ist von den Deslandres-d'Azambuja-Banden her bekannt. Der neue obere Term aber liegt oberhalb aller bisher bekannten Elektronenterme.

Aus der Analyse der aufgefundenen und untersuchten Banden kann die Eigenartigkeit dieses Systems aufgeklärt werden. Sämtliche Molekülkonstanten und alle sonstigen Eigenschaften des neuen Terms ergeben sich dabei in weitgehender Vollständigkeit.

Außerdem werden Art und Lage eines weiteren neuen Elektronenterms mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen.

I. Einleitung

Bisher sind vier Bandensysteme des C_2 -Moleküls bekannt, das $B {}^3\Pi_g \rightarrow A {}^3\Pi_u$ - (Swan-), das $C {}^3\Pi_g \rightarrow A {}^3\Pi_u$ - (Fox-Herzberg-), das $c {}^1\Pi_g \rightarrow b {}^1\Pi_u$ - (Deslandres-d'Azambuja-) und das $d {}^1\Sigma_u^+ \rightarrow a {}^1\Sigma_g^+$ - (Mulliken-) System, also zwei Triplett- und zwei Singulett-Übergänge.

Die längere Zeit für ein selbständiges System gehaltenen Fowler-Hochdruckbanden müssen heute nach der Beweisführung von G. Herzberg²⁾ als höhere Glieder des Swan-Systems angesehen und damit ihrer Selbständigkeit entkleidet werden.

In der vorliegenden Arbeit wird jetzt ein fünftes, neues $e {}^1\Sigma_g^+ \rightarrow b {}^1\Pi_u$ -System nachgewiesen und analysiert. Der unbekannte $e {}^1\Sigma_g^+$ -Term liegt oberhalb aller bekannten Terme.

Schon bei ihren 1937 durchgeführten Untersuchungen über das von ihnen entdeckte System fanden Fox und Herzberg³⁾ wohl als erste und einzige in einer schwach kondensierten Entladung in Benzindampf (C_6H_6) unter anderem auch drei im Ultraviolett jenseits der bekannten Mulliken-Banden liegende Banden, die sie bei bloßer Angabe von Lage und Abschattierung ohne nähere Untersuchung als dem C_2 -Molekül zugehörig vermuteten. Es handelt sich hierbei um die violett-

¹⁾ Auszug aus Dissertation, Kiel 1950.

²⁾ G. Herzberg, *Physic. Rev.* (2) **70**, 762 (1946).

³⁾ J. G. Fox and G. Herzberg, *Physic. Rev.* (2) **52**, 638 (1937).

abschattierten Banden λ 2218,5 Å, λ 2216,6 Å und λ 2143,0 Å, die nur bei kleiner Dispersion aufgenommen und nicht weiter eingeordnet werden konnten.

Ogbleich Landsverk⁴⁾ bei seiner 1939 vorgenommenen genaueren Analyse der bei λ 2300 Å liegenden Hauptdiagonalgruppe des Mulliken-Systems bei Verwendung eines speziellen Kohlebogens in Helium die genannten Banden nicht erhält, äußert er dennoch die Vermutung, daß es sich bei den Banden λ 2218,5 Å und λ 2216,6 Å um Banden der $\Delta v = +1$ Sequenz der Mulliken-Banden handeln könne, da diese theoretisch gerade an dieser Stelle zu erwarten seien. Die Abschattierung wird aber schon als nicht mit der Voraussage übereinstimmend gefunden.

Die im nachfolgenden niedergelegten Untersuchungsergebnisse zeigen jetzt jedoch eindeutig, daß alle drei Banden, λ 2218,5 Å, λ 2216,6 Å sowie auch λ 2143,0 Å, Glieder eines z. T. noch weiter zu kürzeren Wellen gelegenen, größeren und neuen C_2 -Systems sind, von dem insgesamt neun Banden aufgefunden und analysiert werden konnten.

II. Experimentelles

1. Lichtquelle

Für die Erzeugung der C_2 -Banden ist auf die zuerst 1930 von Dieke und Lochte-Holtgreven⁵⁾ benutzte kondensierte Entladung in Acetylen (C_2H_2) zurückgegriffen worden, da diese Methode als besonders günstig und aussichtsreich für die Anregung von C_2 -Banden überhaupt angesehen wurde.

Es wurde ein Entladungsrohr entwickelt, daß den Eigenheiten einer kondensierten Entladung in Acetylen auch bei längster und stärkster Beanspruchung in jeder Beziehung gewachsen ist.

Für die elektrische Anregung der kondensierten Entladung wurde eine Wechselspannung von 8 bis 10 kV benutzt. Die verwendete Kapazität betrug ~ 10000 cm, die Funkenstrecke 2 bis 3 mm.

2. Spektrographen

Zur Übersichtsgewinnung und zum Studium der jeweils günstigsten Entladungsbedingungen diente ein Steinheilspektrograph GH mit einem Quarzprisma. Im Gebiet um 2100 Å betrug die Dispersion bei einer Kamerabrennweite von 68 cm (für λ 2680 Å) etwa 4 Å/mm.

Für die Bandenanalyse selbst wurde ein im Institut zusammengestellter Quarzspektrograph mit einer Kamerabrennweite von 350 cm (für λ 2680 Å) verwendet. Die Dispersion lag hier im Gebiet zwischen 2050 und 2200 Å bei etwa 0,5 bis 0,6 Å/mm. Diese Auflösung reichte für die vorliegenden Untersuchungen aus⁶⁾.

3. Photographie

Für die Aufnahmen mit kleiner Dispersion wurden bis 2100 Å noch gewöhnliche, handelsübliche Photoplaten mit 20/10° DIN Empfindlichkeit (Hauff-

⁴⁾ O. G. Landsverk, Physic. Rev. (2) **56**, 769 (1939).

⁵⁾ G. H. Dieke u. W. Lochte-Holtgreven, Z. Physik **62**, 767 (1930).

⁶⁾ Der Steinheilspektrograph und die Optik für den großen Spektralapparat wurden in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

Pancola) genommen. Die Intensitäten waren hier so groß, daß Belichtungszeiten von wenigen Minuten voll ausreichten.

Zur Erfassung des Gebietes unterhalb 2100 Å wurden selbstschumanisierte Platten der gleichen Art benutzt. Trotzdem benötigten diese Aufnahmen wegen der z. T. wesentlich geringeren Intensitäten immerhin mehrere Stunden Belichtungszeit.

Am großen Spektrographen wurde mit Ilford-Q2-Platten gearbeitet. Die im Gebiet unterhalb 2100 Å benötigte Belichtungsdauer betrug dabei bis zu 100 Stunden.

4. Plattenauswertung

Zur Ausmessung der Platten diente ein Zeisscher Komparator. Jede Linie wurde in bekannter Weise dreimal gemessen und die erhaltenen Werte gemittelt. Die Meßfehler betrugen im Durchschnitt 0,005 Å, was im Gebiet um 2100 Å etwa 0,1 cm^{-1} entspricht. Alle Relativmessungen sind also mit diesem Fehler behaftet. Bei sehr schwachen Linien und bei Linienüberlagerungen kann der Fehler etwas größer sein.

Als Vergleichsspektren wurden Eisen-, Kupfer- und Silberlinien benutzt. Da die Vergleichslichtquellen und das Entladungsrohr nicht an die gleiche Stelle gebracht werden konnten, ist die absolute Genauigkeit der Wellenlängenmessungen erwartungsgemäß etwas geringer als die relative.

III. Beobachtungen

Das Licht, welches von einer kondensierten Entladung in Acetylen ausgeht, enthält eine Vielzahl von Banden, die bei genügender Reinheit alle entweder dem CH- oder C_2 -Molekül bzw. deren Ionisationsprodukten zuzuschreiben sind.

Sämtliche drei bekannten CH-Bandensysteme bei λ 4300, λ 3900 und λ 3150 Å treten mit großer Intensität auf, während die dem CH^+ zugeordneten MacDonald-Banden bei den hier gewählten Anregungsbedingungen nicht beobachtet werden.

Ebenso erscheinen alle bekannten C_2 -Bandensysteme mit hoher Intensität. Besonders tritt das über das ganze sichtbare Gebiet sich erstreckende Swan-System in Erscheinung, dessen im Grünen liegender Schwerpunkt auch schon rein äußerlich der Entladung die Farbe aufprägt. Daran anschließend in Richtung kürzerer Wellen folgen das Deslandres-d'Azambuja-System im Violetten und nahen Ultravioletten, das Fox-Herzberg-System um 3000 Å und die Mulliken-Banden bei 2300 Å.

Über das Mulliken-System hinaus werden drei Banden bei λ 2218,2 Å, λ 2216,6 Å und λ 2142,9 Å sichtbar, die ohne Zweifel mit den von Fox und Herzberg notierten und eingangs schon angesprochenen Banden λ 2218,5 Å, λ 2216,6 Å und λ 2143,0 Å identisch sind.

Hierzu treten weiter ins Ultraviolette einige neue, bisher noch nirgends erwähnte Banden, die zusammen mit den vorgenannten drei Banden der Gegenstand der nun folgenden Analyse sein werden.

IV. Bandenanalyse

1. Rotationsstruktur

Eine Übersicht über das gesamte neue Bandensystem gibt die Abb. 1, eine Aufnahme mit kleiner Dispersion bei etwa dreifacher Vergrößerung.

Von den drei sich abhebenden Gruppen besteht die erste aus den beiden bereits öfter genannten Banden λ 2218,2 Å und λ 2216,6 Å mit ausgeprägter Violettab-schattierung.

Die zur zweiten Gruppe gehörende Bande λ 2142,9 Å wurde auch schon er-wähnt. Zu ihr tritt aber noch ein wesentlich schwächerer Begleiter. Es ist dies

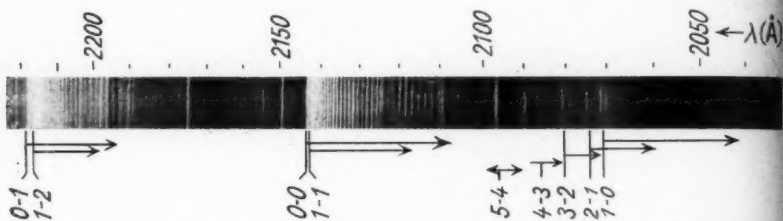


Abb. 1. $e\ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow b\ ^1\Pi_u$ -Bandensystem (Gesamtübersicht)

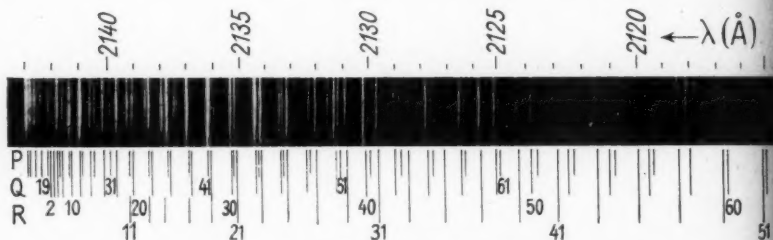


Abb. 2. 0-0-Bande (Feinstruktur)

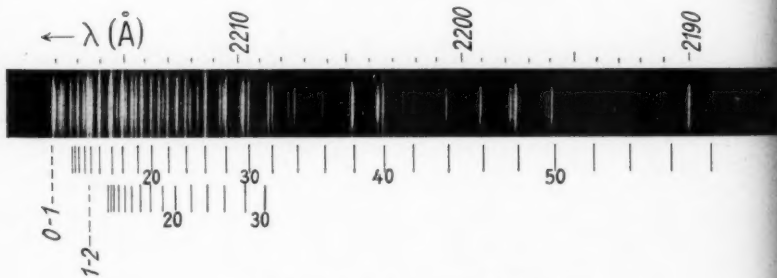


Abb. 3. $\Delta v = -1$ Sequenz (Q-Zweige)

die Bande λ 2142,6 Å, deren Kopf fast mit dem der intensiven Hauptbande zu-sammenfällt. Die Abschattierung dieser beiden Banden ist ebenfalls violett.

Die dritte Gruppe besteht nur aus unbekannten Banden. Sie umfaßt insge-samt fünf Glieder. Vom Kurzwelligen herkommend sind dies einmal die violett-abschattierten Banden λ 2072,4 Å, λ 2075,6 Å und λ 2081,2 Å mit noch ausge-prägten Köpfen, zum anderen die zwar auch noch schwach nach Violett abschät-

reita
ctab-

a er-
dies

(Å)

)

51

zu-

c.

sgre-

elt-

sgre-

nat-

tier
die

gen
Sys

Die
nich
Bal

etw
Auf
Die
lich

Fol
rier
nur
als

kein

erg
spe.
 $b \cdot 1/2$
die
zah

den
Zw
Dur
tron
ver
 Σ
R-
auc
Ter

Üb

tion
bisi

für
Die
lini

tierten, aber fast bzw. völlig kopflosen Banden bei λ 2087,1 Å und λ 2096,9 Å, die den Anschluß an die zweite Gruppe herstellen.

Sämtliche neun Banden konnten auch in großer Dispersion aufgenommen und gemessen werden. Die Analyse erbringt den Beweis, daß sie alle ein und demselben System angehören.

Die Bande λ 2142,9 Å erscheint ihrem Aussehen nach relativ übersichtlich. Dies erklärt sich daraus, daß die viel schwächeren Linien der Bande λ 2142,6 Å gar nicht ins Auge fallen und sich daher nur die intensiven Linien der erstgenannten Bande allein herausheben.

Die Analyse zeigt hier das Vorhandensein von drei Zweigen, und zwar einen etwas intensiveren Q-Zweig, einen R- und einen P-Zweig, wie in Abb. 2, einer Aufnahme mit großer Dispersion bei etwa dreifacher Vergrößerung, angezeichnet. Die einzelnen Zweige konnten bis an den Ursprung heran aufgelöst werden. Sämtliche Linien sind einfach.

Aus der Tatsache, daß P- und R-Zweig keine Fortsetzung, d. h. keine einzige Folge bilden, folgt, daß jede zweite Linie ausgefallen und bei der absoluten Numerierung (J -Werte) mitzuzählen ist. Damit wird bereits bewiesen, daß der Träger nur ein Molekül mit gleichen Kernen und Kernspin $I = 0$, im vorliegenden Falle also nur das C_2 -Molekül sein kann.

Die Festlegung der Art des Elektronenüberganges bereitet keine Schwierigkeiten.

Über die Kombinationsdifferenzen zwischen den Linien des R- und P-Zweiges ergibt sich nämlich, daß der untere Term mit einem Schwingungszustand (hier speziell $v'' = 0$) des vom Deslandres-d'Azambuja-System her bekannten $b^1\Pi_u$ -Elektronenzustandes identisch ist, wobei die auftretenden R- und P-Linien den ungeradzahigen J -Werten zugeordnet werden müssen.

Als oberer Elektronenterm kommt nach dem weiter oben über die Zahl und Art der Zweige Gesagten nurmehr ein $1\Sigma_g^+$ -Term in Frage. Durch die Auswahlregel, daß ungerade Elektronenzustände nur mit geraden kombinieren, verbleiben allein die Möglichkeiten $1\Sigma_g^+$ und $1\Sigma_g^-$. Da weiter der Ausfall aller geradzahigen R- und P-Linien festgestellt wurde, so scheidet auch der $1\Sigma_g^-$ -Term aus, da er als oberer Term diese Bedingung nicht erfüllt.

Es liegt also eindeutig ein $1\Sigma_g^+ \rightarrow 1\Pi_u$ -Übergang vor.

Schon nach der Rotationsanalyse (Rotationskonstanten) ist der $1\Sigma_g^+$ -Term mit keinem bisher bekannten Term identisch.

In Abb. 4 ist das Rotationsniveauschema für einen $1\Sigma_g^+ \rightarrow 1\Pi_u$ -Übergang für den Fall eines Moleküls mit gleichen Kernen und Kernspin 0 wiedergegeben. Die gestrichelten Niveaus und damit auch die gestrichelt gezeichneten Rotationslinien werden nicht beobachtet.

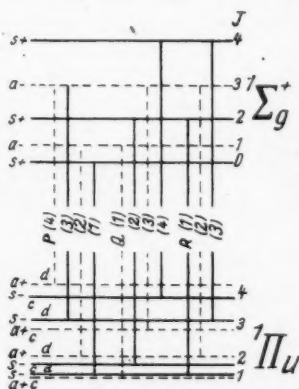


Abb. 4. Rotationsniveauschema der analysierten Banden

Die sehr schwachen, in die Bande $\lambda 2142,9 \text{ \AA}$ eingestreuten Linien sind auf der Platte besser als in der Reproduktion zu erkennen. Sie gehören zur Bande $\lambda 2142,6 \text{ \AA}$.

Bei den beiden Banden $\lambda 2218,2 \text{ \AA}$ und $\lambda 2216,6 \text{ \AA}$, in denen sich der $v'' = 1$ bzw. $v'' = 2$ Schwingungszustand des Deslandres-d'Azambuja-Systems wiederfindet, sind die Q-Zweige besonders markiert worden (Abb. 3).

Besonders aufschlußreich und interessant sind die neu hinzugekommenen Banden, da erst sie einen Einblick in die Verhältnisse der höheren Schwingungszustände gewähren.

Während die Banden $\lambda 2072,4 \text{ \AA}$ und $\lambda 2075,6 \text{ \AA}$ mit enger werdender Struktur ($B' - B''$ wird schnell kleiner) in ihrem Aussehen noch den bisher betrachteten Banden ziemlich ähnlich sind, rücken bei der Bande $\lambda 2081,2 \text{ \AA}$ Bandenkopf und Kante des Q-Zweiges schon so weit auseinander, daß P- und Q-Zweig bei oberflächlicher Betrachtung für zwei verschiedene Banden gehalten werden können. Bei der schon als kopfflos anzusehenden Bande bei $\lambda 2087,1 \text{ \AA}$ werden die Verhältnisse noch unübersichtlicher.

Besonders auffällig ist die ausgesprochen kopflose Bande bei $\lambda 2096,9 \text{ \AA}$, bei der die Linien des Q-Zweiges infolge des kleinen Wertes von $B' - B''$ bereits so dicht zusammenliegen, daß sie selbst bei großer Dispersion nicht getrennt werden konnten. Wegen des mit v' schnell anwachsenden D' hat der Zweig auch nach hinten eine Kante, so daß er beidseitig scharf begrenzt ist und als dicker, starker Balken erscheint. Der dadurch freigelegte R-Zweig ist auf der Aufnahme (Abb. 1) gut sichtbar.

Allgemein erhält der R-Zweig erst bei höheren Rotationsübergängen genügend Intensität, um beobachtet werden zu können.

Zahlreiche Störungen geben eine gute Kontrolle für die Richtigkeit der Analyse im einzelnen.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Messungen sowie die sich daraus ergebenden Kombinationsdifferenzen enthalten.

Die für den oberen Zustand angegebenen $\Delta_2 F''(J)$ -Werte wurden, soweit sie nicht, wie üblich, direkt über den R- und P-Zweig ermittelt werden konnten, in Klammern gesetzt. In diesem Falle wurden sie über den zumeist bis zu wesentlich höheren Gliedern gut verfolgbaren Q-Zweig mittels der leicht verifizierbaren, streng gültigen Beziehung $\Delta_2 F''(J) = Q(J+1) - Q(J-1) + \Delta_2 F''_c(J)$ berechnet.

Da die $\Delta_2 F''_c(J)$ -Werte sehr genau bekannt sind^{a)}, dürften die auf diese Art erhaltenen $\Delta_2 F''(J)$ -Werte in ihrer Genauigkeit kaum den in üblicher Weise ermittelten nachstehen.

2. Schwingungsstruktur

Über die Zuordnung der absoluten Schwingungszahlen zu den einzelnen Banden dürften keine Zweifel bestehen. Sie wird durch die Intensitätsverteilung sichergestellt. Die so erhaltenen v'' -Werte stimmen mit den durch die Deslandres-d'Azambuja-Banden festgelegten Werten überein, was eine gute Kontrolle für die Richtigkeit der Zuordnung in beiden Systemen ist.

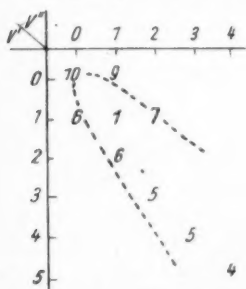


Abb. 5. Intensitätsverteilung im analysierten Bandensystem

Tabelle 1
Wellenzahlen ν_{vac} der beobachteten Linien 0—1-Bande λ 2218,2 Å

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
1			45081,0	R(1)- nicht beobachtet	26		45208,5		R(33), Q(34) und P(35) gestört
2		45085,0			27	45316,5		45123,3	
3	45100,3		45075,8		28		45227,9		
4		45087,8			29	45343,2		45136,4	
5	45110,8		45071,7		30		45248,4		
6		45091,9			31	45371,6		45150,7	
7	45122,6		45069,4		32		45270,4		
8		45097,0			33	45401,2		45166,6	
9	45135,5		45068,5		34		45293,6		
10		45103,9		P(9) Kopflinie	35			45183,7	R(35), Q(36) und P(37) stark gestört, nicht beobachtet
11	45150,0		45069,0		36				
12		45111,9			37	45464,3			
13	45166,2		45070,6		38		45344,7		
14		45121,6			39	45497,6		45222,5	
15	45183,5		45073,9		40		45371,7		
16		45132,6			41			45243,4	
17	45202,4		45078,6		42		45400,1		
18		45145,2			43				
19	45222,5		45084,9		44		45429,9		
20		45159,0			45			45289,7	
21	45243,8		45092,4		46		45460,7		
22		45174,1			47				
23	45266,6		45101,3		48		45492,8		
24		45190,6			49				
25	45290,9		45111,7		50		45526,0		

Tabelle 2
Wellenzahlen ν_{vac} der beobachteten Linien 1—2-Bande λ 2216,6 Å

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
1				R(1); P(1), P(3) nicht beobachtet	23	45285,1		45123,2	R(31), R(33), R(35), R(37); Q(32), Q(34), Q(36), Q(38); P(33), P(35), P(37), P(39) gestört und nicht beobachtet
2		45117,5			24		45209,7		
3	45132,4				25	45306,7		45131,4	
4		45119,9			26		45225,2		
5	45142,1		45103,8		27	45329,6		45140,7	
6		45123,3			28		45241,9		
7	45153,2		45101,0		29	45353,7		45151,3	
8		45128,1			30		45259,9		
9	45165,4		45099,6		31			45163,1	
10		45133,8		P(11) Kopflinie	32				R(39), Q(40) und P(41) leicht gestört
11	45178,9		45099,2		33				
12		45141,1			34				
13	45193,6		45100,2		35				
14		45149,5			36				
15	45209,3		45102,3		37				
16		45158,9			38				
17	45226,4		45105,4		39	45490,8			
18		45169,8			40		45366,3		
19	45244,8		45110,1		41	45520,9		45239,2	
20		45181,9			42		45390,4		
21	45264,3		45116,0		43			45257,4	
22		45195,2							

Tabelle 3
Wellenzahlen ν_{vac} der beobachteten Linien 0-0-Bande λ 2142,9 Å

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
1			46665,5	R(1) nicht beobachtet	34		46858,0		
2		46669,1			35			46747,0	R(35), Q(36) und P(37) stark gestört, nicht beobachtet
3	46684,1		46660,2		36				
4		46671,5			37	47024,5			
5	46694,4		46655,4		38		46903,4		
6		46675,3			39	47055,2		46780,1	
7	46705,7		46652,7		40		46927,9		
8		46680,1			41			46798,4	R(41), Q(42) und P(43) gestört, R(41) und P(43) nicht beobachtet
9	46718,1		46651,2		42		46953,5		
10		46686,2		P(11) Kopflinie	43	47119,8			
11	46732,0		46651,0		44		46980,1		
12		46693,6			45	47153,8		46838,2	
13	46747,4		46651,9		46		47008,0		
14		46702,4			47	47188,7		46860,0	
15	46763,7		46654,3		48		47036,8		
16		46712,3			49	47224,6		46882,7	
17	46781,4		46657,9		50		47066,7		
18		46723,6			51	47261,7		46906,5	R(51), Q(52) und P(53) leicht gestört
19	46800,1		46662,7	R(33), Q(34) und P(35) gestört	52		47097,8		
20		46735,9			53	47299,5		46931,5	
21	46820,1		46668,7		54		47129,5		
22		46749,6			55	47338,4		46957,4	
23	46841,4		46676,0		56		47162,3		
24		46764,5			57			46984,3	
25	46863,9		46684,7		58		47196,2		
26		46780,4			59				Q(62) leicht gestört
27	46887,8		46694,4		60		47230,9		
28		46798,0			61				
29	46912,8		46705,8		62		47266,6		
30		46816,7			63				
31	46938,9		46718,2		64		47303,2		
32		46836,6			65				
33	46966,6		46731,8		66		47340,7		

Tabelle 4
Wellenzahlen ν_{vac} der beobachteten Linien 1-1-Bande λ 2142,6 Å

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
1				Die Linien R(1), R(3), R(5) usw. bis R(15); Q(2), Q(4); P(1), P(3), P(5) usw. bis P(17) nicht beobachtet	11			46656,9	P(11) Kopflinie, berechnet über den Q-Zweig (mittels der anderweitig bestimmten $A_1 F''_{dc}$ -Werte)
2					12		46698,3		
3					13				
4					14		46705,8		
5					15				
6		46682,3			16		46714,4		
7					17	46781,0			
8		46686,7			18		46723,8		
9					19	46798,1		46663,5	
10		46691,8			20		46734,6		

Tabelle 4 (Fortsetzung)

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
21	46816,1		46668,0		32				Q(32), Q(34), Q(36)
22		46746,4			33				Q(38);
23	46835,3		46673,6		34				P(33), P(35), P(37),
24		46759,2			35				P(39)
25	46855,4		46680,2		36				gestört und nicht
26		46772,9			37				beobachtet
27	46876,4		46687,6		38				
28		46787,8			39	47024,0			R(39), Q(40) und
29	46898,4		46696,2		40		46898,2		P(41) leicht ge-
30		46803,7			41	47051,5		46770,0	stört
31			46706,0	R(31), R(33), R(35), R(37);	42		46819,2		
					43			46784,9	

Tabelle 5

Wellenzahlen ν_{vac} der beobachteten Linien 1—0-Bande λ 2072,4 Å

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
1				Die Linien R(1),	35	48534,8		48292,7	Q(32), Q(34), Q(36),
2				R(3), R(5), R(7),	36		48420,0		Q(38), Q(40);
3				R(9);	37	48557,4		48302,8	P(33), P(35), P(37),
4				Q(2), Q(4), Q(6),	38		48436,3		P(39), P(41)
5				Q(8), Q(10), Q(12),	39	48580,9		48312,9	gestört
6				P(1), P(3), P(5),	40		48453,6		
7				P(7), P(9)	41	48605,4		48324,1	
8				nicht beobachtet	42		48472,0		
9				oder nicht meß-	43			48336,2	R(43), R(45), R(47);
10				bar	44				Q(44), Q(46), Q(48);
11	48318,0		48238,7		45				P(45), P(47), P(49)
12					46				stark gestört und
13	48331,0		48237,8	P(13) Kopflinie	47				nicht beobachtet
14		48286,0			48				
15	48344,9			P(15) nicht ein-	49	48713,4			R(49), R(51);
16		48293,5		zeln zu messen	50		48555,3		Q(50), Q(52);
17	48359,9		48239,1		51	48740,4			P(51), P(53)
18		48302,0			52		48576,6		gestört,
19	48375,6		48241,1		53				P(51) und P(53)
20		48311,3			54		48598,8		nicht beobachtet
21	48392,1		48244,0		55				
22		48321,5			56		48622,1		
23	48409,6		48247,8		57				
24		48332,7			58		48645,9		
25	48428,2		48252,8		59				
26		48344,7			60		48670,3		
27	48447,6		48258,7		61				
28		48357,8			62				Q(62) nicht beob-
29	48467,6		48265,6		63				achtet
30		48371,6			64		48720,6		
31	48489,9		48273,0		65				
32		48387,6			66				Q(66) nicht beob-
33	48512,3		48283,0	R(31), R(33), R(35)	67				achtet
34		48403,7		R(37), R(39);	68		48772,5		

Tabelle 6
Wellenzahlen ν_{vac} der beobachteten Linien 2—1-Bande λ 2075,6 Å

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
1				Linien des R-Zweiges konnten nicht beobachtet oder gemessen werden, ebenso nicht die Linien P(1) bis P(11)	18		48224,0		P(19), P(21) nicht einzeln zu messen
2					19				
3					20		48231,5		
4		48192,7			21				
5					22		48239,6		
6		48194,8			23			48167,0	
7					24		48248,6		
8		48197,7			25			48169,7	
9					26		48258,2		
10		48201,4			27			48173,1	
11				P(13), P(15) nicht einzeln zu messen	28		48268,7		P(13), P(15) nicht einzeln zu messen
12		48205,9			29			48177,1	
13					30		48279,6		
14		48211,2			31			48181,9	
15					32		48291,0		
16		48217,3			33			48187,2	
17			48163,4	P(17) Kopflinie					

Tabelle 7
Wellenzahlen ν_{vac} der beobachteten Linien 3—2-Bande λ 2081,2 Å

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
1				Linien des R-Zweiges konnten nicht beobachtet oder gemessen werden, ebenso nicht die Linien P(1) bis P(15)	20		48099,2		P(21)/P(23) Kopflinien
2					21			48033,3	
3					22		48105,3		
4					23			48033,3	
5					24		48111,9		
6		48072,1			25				
7					26		48118,9		
8		48074,3			27				
9					28				
10		48077,1			29				
11				P(17), P(19) nicht einzeln zu messen	30				P(25) bis P(31) nicht einzeln zu messen Q(28) und Q(30) nicht beobachtet
12		48080,5			31				
13					32		48143,0		
14		48084,4			33			48040,0	
15					34		48151,8		
16		48088,8			35			48042,9	
17					36		48161,0		
18		48093,8			37			48046,0	
19									

Tabelle 8
Wellenzahlen ν_{vac} der beobachteten Linien 4—3-Bande λ 2087,1 Å

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
1				Linien des R-Zweiges konnten nicht beobachtet oder gemessen werden	5			47882,6	ebenso nicht die Linien P(1); Q(2), Q(4), Q(6)
2					6				
3			47889,0		7			47877,4	
4					8		47900,9		

Tabelle 8 (Fortsetzung)

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
9			47872,7		28		47933,3		
10		47902,7			29			47843,5	
11			47868,4		30		47938,0		
12		47904,9			31			47842,0	
13			47864,4		32				Q(32), P(33) gestört und nicht beobachtet
14		47907,4			33				
15			47860,6		34		47948,1		
16				Q(16), Q(18); P(17), P(19) gestört und nicht beobachtet	35				
17					36		47953,4		
18					37				
19					38		47958,8		
20		47916,9			39				
21			47851,7		40		47964,2		
22		47920,6			41				
23			47849,4		42		47969,4		
24		47924,5			43				
25			47847,1		44		47974,7		Q(44) leicht gestört
26		47928,8			45				
27			47845,1		46		47980,1		

Tabelle 9

Wellenzahlen ν_{vac} der beobachteten Linien 5—4-Bande λ 2096,9 Å

J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen	J	R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig	Bemerkungen
1				Die Linien R(1), R(3), R(5) usw. bis R(13); P(1), P(3), P(5), P(7) und P(9) konnten nicht beobachtet oder gemessen werden	16				Zweigumkehr: 47692,8
2					17		47736,1		
3					18				
4					19		47743,6		
5					20			47622,6	
6					21		47750,9		
7					22			47618,0	
8				Der Q-Zweig konnte nicht genügend aufgelöst werden Zweiggante: 47674,5	23		47758,6		47612,8
9					24				
10					25		47765,9		47608,5
11			47643,0		26				
12					27		47773,2		47603,7
13			47637,8		28				
14					29		47780,1		47599,1
15	47728,9		47632,6		30				
					31			47593,9	

Tabelle 10

Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J) \quad v' = 0$

J	0—0-Bande 2142,9	0—1-Bande 2218,2	Mittelwert	J	0—0-Bande 2142,9	0—1-Bande 2218,2	Mittelwert
1				11	81,0	81,0	81,0
3	23,9	24,5	24,2	13	95,5	95,6	95,6
5	39,0	39,1	39,0	15	109,4	109,6	109,5
7	53,0	53,2	53,1	17	123,5	123,8	123,6
9	66,9	67,0	67,0	19	137,4	137,6	137,5

Tabelle 10 (Fortsetzung)

J	0—0-Bande 2142,9	0—1-Bande 2218,2	Mittelwert	J	0—0-Bande 2142,9	0—1-Bande 2218,2	Mittelwert
21	151,4	151,4	151,4	41	(288,8)	(288,7)	288,8
23	165,4	165,3	165,4	43	(302,1)	(302,4)	302,2
25	179,2	179,2	179,2	45	315,6	(315,5)	315,6
27	193,4	193,2	193,3	47	328,7	(328,4)	328,6
29	207,0	206,8	206,9	49	341,9	(342,0)	342,0
31	220,7	220,9	220,8	51	355,2		355,2
33	234,8	234,6	234,7	53	368,0		368,0
35				55	381,0		381,0
37				57	(393,9)		393,9
39	275,1	275,1	275,1	59	(406,5)		406,5
				61	(419,2)		419,2
				63	(431,7)		431,7
				65	(444,3)		444,3

Tabelle 11

Kombinationsdifferenzen $\Delta_1 F'(J) = R(J) - P(J) \quad v' = 1$

J	1—0-Bde. 2072,4	1—1-Bde. 2142,6	1—2-Bde. 2216,6	Mittelwert	J	1—0-Bde. 2072,4	1—1-Bde. 2142,6	1—2-Bde. 2216,6	Mittelwert
1					31	216,9			216,9
3					33	229,3			229,3
5			38,3	38,3	35	242,1			242,1
7			52,2	52,2	37	254,6			254,6
9			65,8	65,8	39	268,0			268,0
11	79,3		79,7	79,5	41	281,3	281,5	281,7	281,5
13	93,2		93,4	93,3	43				
15			107,0	107,0	45				
17	120,8		121,0	120,9	47				
19	134,5	134,6	134,7	134,6	49				
21	148,1	148,1	148,3	148,2	51	(345,5)			345,5
23	161,8	161,7	161,9	161,8	53	(358,4)			358,4
25	175,4	175,2	175,3	175,3	55	(371,4)			371,4
27	188,9	188,8	188,9	188,9	57	(383,8)			383,8
29	202,0	202,2	202,4	202,2	59	(396,2)			396,2

Tabelle 12

Kombinationsdifferenzen
 $\Delta_1 F'(J) = R(J) - P(J) \quad v' = 2$

J	2—1-Bande 2075,6	J	2—1-Bande 2075,6
1		21	(144,4)
3		23	(157,9)
5	(37,2)	25	(171,1)
7	(50,8)	27	(184,4)
9	(64,2)	29	(197,3)
11	(77,7)	31	(210,3)
13	(91,1)		
15	(104,5)		
17	(117,8)		
19	(131,2)		

Tabelle 13

Kombinationsdifferenzen
 $\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J) \quad v' = 3$

J	3—2-Bande 2081,2	J	3—2-Bande 2081,2
1		21	(140,9)
3		23	(153,9)
5		25	(166,7)
7	(49,4)	27	
9	(62,5)	29	
11	(75,7)	31	
13	(88,7)	33	(217,7)
15	(101,7)	35	(230,4)
17	(114,9)		
19	(127,8)		

Tabelle 14
Kombinationsdifferenzen
 $1_2 F'(J) = R(J) - P(J) \quad v' = 4$

J	4-3-Bande 2087,1	J	4-5-Bande 2087,1
1		21	(137,1)
3		23	(149,6)
5		25	(162,0)
7		27	(174,6)
9	(61,0)	29	(187,1)
11	(74,3)	31	
13	(86,4)	33	
15		35	(224,0)
17		37	(236,1)
19		39	(247,6)
		41	(259,9)

Tabelle 15
Kombinationsdifferenzen
 $1_2 F'(J) = R(J) - P(J) \quad v' = 5$

J	5-4-Bande 2096,9	J	5-4-Bande 2096,9
1		21	132,9
3		23	145,8
5		25	157,4
7		27	169,5
9		29	181,0
11			
13			
15	96,3		
17	108,5		
19	121,0		

In Abb. 5 sind die geschätzten Intensitäten für die einzelnen Banden und die wahrscheinliche Gestalt der Condon-Parabel eingetragen.

Da die Intensitäten in der Hauptdiagonale noch schneller als schon beim Deslandres-d'Azambuja-System abfallen, dürfte die Condon-Parabel noch etwas, aber nicht viel offener als dort sein.

Die Tabelle 16 enthält die Meßwerte der Bandenkanten. Für die beiden kopflosen Banden 4-3 und 5-4 ist, wie allgemein üblich, das Intensitätsminimum, d. h. praktisch die Nullücke, mit dem Zusatz „kopflos“ eingetragen. Die Nulllinien der Banden sind in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 16
Kantenschema (λ in Å)

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	2142,9	2218,2			
1	2072,4	2142,6	2216,6		
2		2075,6			
3			2081,2		
4				2087,1 (kopflos)	
5					2096,9 (kopflos)

Tabelle 17
Nullinienschema (v_0 in cm^{-1})

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	46668,3	45084,2			
1	48260,6	46676,5	45116,6		
2		48190,7			
3			48069,1		
4				47897,5	
5					47674,4

Formelmäßig lassen sich die Nulllinien aller bekannten Banden wiedergeben durch die Gleichung

$$v_0(v', v'') = 46643,6 + [1671,50(v' + \frac{1}{2}) - 40,02(v' + \frac{1}{2})^2 + 0,248(v' + \frac{1}{2})^3] \\ - [1608,31(v'' + \frac{1}{2}) - 12,10(v'' + \frac{1}{2})^2]$$

oder in der einfacheren, praktisch besser zu handhabenden Form

$$v_0(v', v'') = 46668,3 + (1631,67 v' - 39,65 v'^2 + 0,248 v'^3) \\ - (1596,21 v'' - 12,10 v''^2).$$

Wie nach der Rotationsanalyse zu erwarten, ist der Ausdruck für die Schwingungsterme des unteren Elektronenterms (v'') zahlenmäßig derselbe wie für die Schwingungsterme des unteren Elektronenterms des Deslandres-d'Azambuja-Systems⁵⁾.

In Abb. 6 ist das Schwingungsniveauschema für den hier vorliegenden Fall im einzelnen graphisch

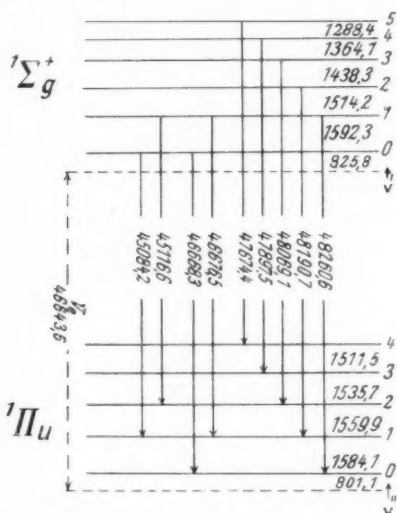


Abb. 6. Schwingungsniveauschema der analysierten Banden

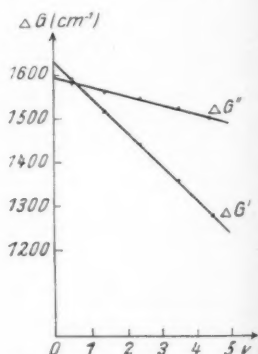


Abb. 7. ΔG -Kurven (oberer und unterer Zustand)

dargestellt. Die Pfeile kennzeichnen in üblicher Weise die aufgefundenen und analysierten Übergänge.

Aus dem Schema wird ersichtlich, daß der Abstand aufeinanderfolgender Niveaus (ΔG_{v+1}) im oberen Elektronenzustand weit schneller als im unteren abnimmt. Während zudem $\Delta G_{\frac{1}{2}} = G(1) - G(0)$ oben größer als unten ist, ist umgekehrt schon $\Delta G_{1\frac{1}{2}} = G(2) - G(1)$ oben merklich kleiner als unten.

Dies hat zur Folge, daß in der gut ausgeprägten Bandensequenz $\Delta v = +1$ eine Umkehr in der Reihenfolge der aufeinanderfolgenden Banden beobachtet wird. Solche Fälle sind bereits des öfteren vermerkt worden. Selten dürfte es aber sein, daß der Umkehrpunkt schon gleich am Anfang liegt.

Am besten werden die vorliegenden Verhältnisse durch ein ΔG -Kurven-Diagramm veranschaulicht, wie es Abb. 7 wiedergibt.

Der Schnittpunkt der beiden Kurven ergibt den Umkehrpunkt für die Hauptdiagonale. Er befindet sich bei $v' = v'' = 1$.

Den Umkehrpunkt für die hier besonders interessierende Sequenz $\Delta v = +1$ erhält man, wenn man bei festgehaltener $\Delta G''$ -Kurve die $\Delta G'$ -Kurve um eine Einheit nach links verschiebt. Der neue Schnittpunkt liegt bei $v'' = v' - 1 = 0$. Die Umkehr erfolgt somit bei der 1—0-Bande, der ersten der Sequenz, d. h. aber, daß die Banden gleich von Anfang an entgegengesetzt der normalen Reihenfolge laufen. Zudem bedingt die starke Abnahme der $\Delta G'$ einen schnell größer werdenden Abstand dieser Banden untereinander (Abb. 1).

V. Molekülkonstanten

1. Rotationskonstanten

Die Rotationskonstanten B und D für den oberen und unteren Zustand wurden in bekannter Weise auf graphischem Wege, soweit möglich aus den $\Delta_1 F$ -Werten bestimmt. Ergaben sich über verschiedene Banden für den gleichen Schwingungszustand mehrere Werte, so wurde das Mittel genommen.

In drei Fällen mußten die $\Delta_1 F$ -Werte benutzt werden, da hier neben dem Q-Zweig nur Linien des P-Zweiges gemessen werden konnten. Diese B -Werte sind wegen der Δ -Verdopplung des unteren Zustandes weniger genau. Bei der Kleinheit der Δ -Aufspaltung für nicht zu große J dürfte aber trotzdem der Fehler für B innerhalb $\pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$ zu halten sein.

Wegen der Empfindlichkeit von D gegenüber allen Ungenauigkeiten wird der für diesen Wert jeweils mögliche Fehler auf etwa $\pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ geschätzt.

Die Genauigkeit der B -Werte im einzelnen spiegelt die Tabelle 18 wieder. In ihr sind die neu erhaltenen B -Werte für den unteren Zustand des vorliegenden Systems mit den in großer Genauigkeit bekannten Werten des unteren Terms des Deslandres-d'Azambuja-Systems verglichen.

Die Tabellen 19 und 20 bringen eine Zusammenstellung der für den neuen oberen Zustand gefundenen Rotationskonstanten B' und D' . Die mit einem Stern gekennzeichneten Werte wurden, wie auch schon in der Tabelle 18, über die ersten Differenzen ($\Delta_1 F$ -Werte) ermittelt.

Tabelle 19
Rotationskonstanten B'_v

v'	B'_v	$\Delta B'_v$
0	1,7702	0,0398
1	1,7304	0,0408
2	1,6896*	0,0420
3	1,6476*	0,0431
4	1,6045*	0,0450
5	1,5595	

Tabelle 18
Rotationskonstanten B''_v

v''	B''_v (neu)	B''_v (bek.)
0	1,6082	1,6084
1	1,5909	1,5910
2	1,5739	1,5736
3	1,5560*	1,5565
4	1,5392	

Tabelle 20
Rotationskonstanten D'_v

v'	$10^6 \cdot D'_v$	$10^6 \cdot \Delta D'_v$
0	8,8	0,5
1	9,3	0,2
2	9,5*	0,7
3	10,2*	0,9
4	11,1*	0,9
5	12,0	

Wie die ΔB_v - bzw. ΔD_v -Werte zeigen, nehmen die B'_v -Werte relativ schnell und etwas stärker als linear ab, während die D'_v -Werte deutlich anwachsen.

Die Rotationskonstanten α'_e und B'_e wurden aus der Gleichung $B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2})$ in der Weise berechnet, daß die Abweichungen B_v (beob.) $- B_v$ (ber.) so klein wie möglich werden⁶⁾. Die entsprechend nach der Gleichung $D_v = D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2})$ durchgeführte Bestimmung der Rotationskonstanten β'_e und D'_e ergibt nur weniger genaue Richtwerte. Als Ergebnisse erhält man im einzelnen:

$$B'_e = 1,7930 \text{ cm}^{-1}; \quad D'_e \approx 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha'_e = 0,0421 \text{ cm}^{-1}; \quad \beta'_e \approx 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

Aus den Rotationskonstanten berechnen sich das Trägheitsmoment und der Kernabstand für den untersten Schwingungszustand des $^1\Sigma_g^+$ -Molekülterms (I'_0 und r'_0) sowie das theoretisch mehr interessierende Trägheitsmoment im idealisierten völlig schwingungsfreien Zustand und der dazugehörige Kernabstand (I'_e und r'_e) zu

$$I'_0 = 15,81 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2; \quad r'_0 = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$I'_e = 15,61 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2; \quad r'_e = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Die nachstehenden Abb. 8 und 9 geben an Hand der B_v - bzw. D_v -Kurven einen anschaulichen Vergleich zwischen den B_v - bzw. D_v -Werten für den oberen und unteren Elektronenzustand.

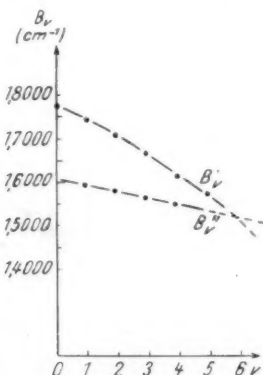


Abb. 8. B_v -Kurven (oberer und unterer Zustand)

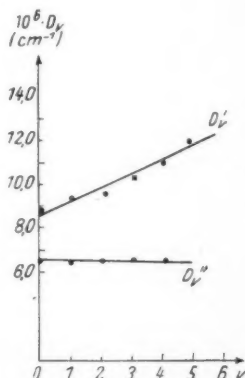


Abb. 9. D_v -Kurven (oberer und unterer Zustand)

Aus der Abb. 8 ist der steile Abfall von B' gegenüber B'' und die dadurch bedingte schnelle Änderung von $B' - B''$ innerhalb einer Sequenz zu ersehen, wie sie früher schon in der Sequenz $\Delta v = +1$ an dem verschiedenartigen Aussehen der Banden verfolgt werden konnte. (Übergang zur Umkehr in der Abschattierung.)

Während der D_v -Wert sich beim unteren Zustand innerhalb der Bestimmungs-genauigkeit kaum verändert (Abb. 9), wächst er im oberen Zustand ohne jeden

⁶⁾ G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur (Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939).

Zweifel merklich an. Somit wird in der Sequenz der $D' - D''$ -Wert schnell größer. Dies erklärt die zunehmende Ausprägung von Zweigumkehranten bis zur schließlichen Balkenbildung, wenn andererseits $B' - B''$ einen sehr kleinen Wert erreicht hat.

2. Schwingungskonstanten

Die Werte für die Schwingungskonstanten ω'_0 , $\omega'_0 x'_0$, $\omega'_0 y'_0$, sowie ω'_e , $\omega'_e x'_e$ und $\omega'_e y'_e$ lassen sich ohne weiteres aus den schon mitgeteilten Formeln für die Nulllinien (s. S. 234) durch Vergleich mit den allgemeinen Gleichungen

$$\nu_0(v', v'') = \nu_{00} + (\omega'_0 v' - \omega'_0 x'_0 v'^2 + \omega'_0 y'_0 v'^3 + \dots) \\ - (\omega''_0 v'' - \omega''_0 x''_0 v''^2 + \omega''_0 y''_0 v''^3 + \dots)$$

und

$$\nu_e(v', v'') = \nu_e + [\omega'_e (v' + \frac{1}{2}) - \omega'_e x'_e (v' + \frac{1}{2})^2 + \omega'_e y'_e (v' + \frac{1}{2})^3 + \dots] \\ - [\omega''_e (v'' + \frac{1}{2}) - \omega''_e x''_e (v'' + \frac{1}{2})^2 + \omega''_e y''_e (v'' + \frac{1}{2})^3 + \dots]$$

ablesen. Es ergibt sich:

$$\omega'_0 = 1631,7 \text{ cm}^{-1}; \quad \omega'_0 x'_0 = 39,65 \text{ cm}^{-1}; \quad \omega'_0 y'_0 = 0,248 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega'_e = 1671,5 \text{ cm}^{-1}; \quad \omega'_e x'_e = 40,02 \text{ cm}^{-1}; \quad \omega'_e y'_e = 0,248 \text{ cm}^{-1}.$$

Bemerkenswert ist der relativ zu ω'_e große Wert für $\omega'_e x'_e$. Diese starke Anharmonizität der Kernschwingungen läuft in normaler Weise der bezüglich B'_e großen Rotationskonstanten α'_e parallel.

Über ω'_e errechnet sich die ebenfalls allgemein interessierende Kraftkonstante zu:

$$k' = 9,8753 \cdot 10^8 \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

VI. Ergänzungen

1. Elektronenterme

In Tabelle 21 sind die wichtigsten Daten des oberen und unteren Elektronenzustandes einander zum Vergleich gegenübergestellt.

Tabelle 21
Konstanten des oberen und unteren Zustandes

Zustand	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	r_e (\AA)
$e \ ^1\Sigma_g^+$	1671,5	40,02	1,7930	0,0421	1,25
$b \ ^1\Pi_u$	1608,3	12,10	1,6171	0,0174	1,32

Die relative Lage des neuen $^1\Sigma_g^+$ -Terms bezüglich des bekannten $^1\Pi_u$ -Terms liegt durch die Wellenzahl des reinen Elektronensprunges, also durch den Systemursprung fest. Die Schwingungsanalyse führt auf den Wert

$$\nu_e = 46643,6 \text{ cm}^{-1} \sim 5,8 \text{ e-Volt}.$$

Die absolute Termelage, d. h. der Abstand des Terms vom Grundzustand $^1\Pi_u$, bleibt mit einiger Ungenauigkeit behaftet, da der absolute Wert für den

$b^1\Pi_u$ -Term auch nur von theoretischen Berechnungen her bekannt ist. Nach Mulliken⁷⁾ dürfte dieser bei etwa 1,6 e-Volt $\sim 12900 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Danach würde sich für den $e^1\Sigma_g^+$ -Zustand der absolute Termwert

$$T_e \approx 7,4 \text{ e-Volt} \sim 59700 \text{ cm}^{-1}$$

ergeben.

Nun sagt Mulliken⁸⁾ theoretisch schon einen $^1\Sigma_g^+$ -Term bei 7,6 e-Volt voraus, von dem aus er einen Übergang zum bekannten $b^1\Pi_u$ -Term mit annehmbarer Intensität für möglich hält.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser vorausgesagte Term mit dem experimentell aufgefundenen identisch ist. In diesem Falle würde die Elektronenkonfiguration durch das Symbol

$$K K (\sigma_g 2 s)^2 (\pi_u 2 p)^4 (\sigma_g 2 p)^2 \quad ^1\Sigma_g^+$$

dargestellt werden.

Mit einem Überschuß von acht bindenden Elektronen müßte diesem Zustand eine große Stabilität zugeschrieben werden.

Daß der in Verbindung hiermit vorherberechnete Kernabstand $r_0 = 1,12 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ mit dem experimentell bestimmten $r_0 = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ nicht gut übereinstimmt,

dürfte weniger schwerwiegend sein. Die Diskrepanz könnte dadurch erklärt werden, daß das Molekül in dem vorliegenden hohen Zustand schon stärker deformiert ist, wofür die festgestellte große Anharmonizität der Kernschwingungen spricht.

Die Einordnung des neuen Terms und des neuen Übergangs in die Gesamtheit aller bisher bekannten Terme und Übergänge des C_2 -Moleküls wird durch das in Abb. 10 gegebene Elektronentermschema veranschaulicht.

Absolute Termwerte, die theoretisch errechnet sind, wurden durch ein Fragezeichen gekennzeichnet. Der Fehler dürfte aber jeweils höchstens einige Zehntel e-Volt betragen.

Der neue Term sowie der neue Übergang wurden durch stärkere Zeichnung hervorgehoben.

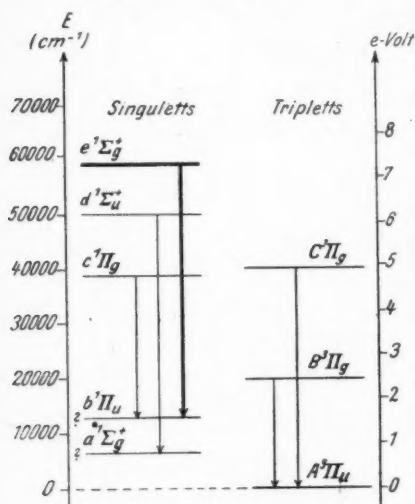


Abb. 10. Elektronentermschema

2. Störungen

Wie aus dem Spektrogramm in Abb. 2 zu ersehen ist, lassen sich bereits in der 0—0-Bande mehrere Störungen beobachten, so z. B. im Q-Zweig bei den Linien Q(34), Q(36), Q(42), Q(52) und Q(62).

⁷⁾ R. S. Mulliken, Physic. Rev. (2) 56, 778 (1939).

⁸⁾ R. S. Mulliken, Rev. mod. Physics 4, 66, 81 (1932).

Da der untere Elektronenterm, abgesehen von einer Störung im Rotationsniveau $J = 36$ für $v'' = 1$, völlig störungsfrei ist, müssen die auftretenden Störungen dem oberen Elektronenterm zugeschrieben werden. Der Vergleich zwischen den J -Werten der gestörten R-, Q- und P-Linien sowie auch das Auftreten der gleichen Störungen in den Banden mit demselben v' bestätigt dies.

Nicht nur für $v' = 0$ treten Störungen in den Rotationstermen auf, sondern ebenso zahlreich in anderen Schwingungstermen.

Nach den Kronigschen Auswahlregeln kommt für einen ${}^1\Sigma_g^+$ -Term als störender Term nur ein anderer ${}^1\Sigma_g^+$ -Term oder ein ${}^1\Pi_g$ -Term in Frage.

Der am nächsten liegende bekannte $d\,{}^1\Sigma_u^+$ -Term braucht als Störungsursache also nicht in Betracht gezogen zu werden.

Der Abstand des $c\,{}^1\Pi_g$ -Terms ist aber schon so groß, daß selbst für den Fall, daß seine hohen Schwingungsniveaus noch bis über 7,4 e-Volt hinausreichen würden, die Störungen nach Theorie und Erfahrung nur sehr klein sein könnten und zudem alle Rotationsniveaus in etwa gleicher Weise beeinflußt werden müßten. Dies steht jedoch im Gegensatz zu den hier gemachten Beobachtungen.

So bleibt als wahrscheinlichste Möglichkeit die, daß der störende Term ein weiterer noch unbekannter ${}^1\Sigma_g^+$ - oder ${}^1\Pi_g$ -Term ist, der energetisch nicht weit vom $e\,{}^1\Sigma_g^+$ -Term entfernt liegt.

Herrn Prof. Dr. Lochte-Holtgreven sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein großes Interesse an ihrem Fortschritt und seine stete Unterstützungsbereitschaft meinen herzlichsten Dank.

Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1950.)

Zum Lorentzfaktor für Drehkristallverfahren

Von *Hans Gunther Heide*

(Mit 3 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Die Maxima der Laueschen Interferenzfunktion sind nicht unendlich scharf, sondern haben eine endliche Breite, welche von der Größe der kohärenten Bereiche im Kristall (Mosaikblöcke) abhängt. Berücksichtigt man dies bei der Herleitung eines Lorentzfaktors für Drehkristallverfahren, so ergibt sich für diesen ein überall endlicher Ausdruck, der für die Intensitätskorrekturen auch in der Nähe des Nullmeridians brauchbar ist. — In etwas ausführlicherer Fassung und mit mehr Abbildungen ist der wesentliche Inhalt dieser Arbeit an anderer Stelle erschienen¹⁾.

Die Lorentzfaktoren entstehen bekanntlich, wenn der Ausdruck für die Streuintensität über die Umgebung eines Interferenzmaximums integriert wird. Die Integration ist entsprechend der Art und Weise durchzuführen, in der die Interferenzbedingungen im Experiment über das Maximum hinweg variiert werden. An Stellen, an denen Interferenzmaxima auftreten können, müssen die Lorentzfaktoren selbstverständlich endlich bleiben. Nun besitzen jedoch die gebräuchlichen Ausdrücke für den Lorentzfaktor bei Drehkristallverfahren Pole für alle die Streurichtungen, welche in der durch Primärstrahl und Drehachse gebildeten Ebene liegen. Bei der Intensitätsauswertung von Reflexen, die in oder nahe bei solchen Streurichtungen liegen, was besonders bei Röntgendiagrammen hochmolekularer organischer Substanzen vorkommt (zumal bei gewissen speziellen Aufnahmeverfahren), kann man also mit den üblichen Faktoren nicht mehr rechnen. Die dann wirklich vorliegenden Verhältnisse sollen im folgenden näher untersucht werden.

Bei der Herleitung eines Lorentzfaktors für Drehkristallverfahren pflegt man die natürliche Linienbreite $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 10^{-4}\right)$ und die Primärstrahldivergenz $\Delta\theta$, zu vernachlässigen. Es kann vorausgesetzt werden, daß diese Vernachlässigungen, außer in wenigen Sonderfällen, praktisch immer zu Recht geschehen und an der Entstehung der besprochenen Pole nicht wesentlich beteiligt sind. Für die Primärdivergenz geht dies auch aus dem Vergleich einer Arbeit von Ott²⁾ mit den Ergebnissen dieser Arbeit hervor. Es bleiben dann zu berücksichtigen: Schwankungen für die Richtung des abgelenkten Strahles und (was jetzt als wesentlich hinzutritt) Schwankungen für die Kristallstellung, die den strengen Beugungs-

¹⁾ H. G. Heide, *Acta Crystallographica* (Cambridge) **4**, 29 (1951).

²⁾ H. Ott, *Z. Physik* **88**, 699 (1934).

bedingungen nur nahezu zu genügen braucht, um Beugungserscheinungen zu zeigen. Wegen der entscheidenden Rolle dieser Schwankungen, innerhalb derer noch eine merkliche Streuintensität auftritt, müssen wir auf sie näher eingehen. Die Ursache für ihre Möglichkeit ist die endliche Ausdehnung des Kristalls bzw. seiner Mosaikblöcke (solange man von Gitterverzerrungen usw. absieht) oder besser: der kohärenten Bereiche. Die Größe der Schwankungen wird gegeben durch die Ausdehnung jener Bereiche im reziproken Raum, in denen die Laue'sche Interferenzfunktion oder der „Gitterfaktor“

$$|G|^2 = \prod_{\alpha=1,2,3} \frac{\sin^2 M_{\alpha} \pi A_{\alpha}}{\sin^2 \pi A_{\alpha}}$$

($A_{\alpha} = \frac{1}{\lambda} (\alpha_x, s - s_0)$; α_x primitive Vektor-Translationen; s, s_0 = Einheitsvektoren in Richtung des abgebeugten bzw. des Primärstrahls)

einen merklich von Null verschiedenen Wert hat. Die radiale Ausdehnung dieser Bereiche können wir einfach durch den Abstand zwischen einem Maximum von $|G|^2$ und dessen zunächst gelegener Nullstelle messen³⁾, der mit s bezeichnet werden soll. In der Richtung von α_x ist s dann, in der Skala der A_{α} , also in Wellenlängen gemessen, gleich $\frac{1}{M_{\alpha}}$. Dabei ist M_{α} die in Translationsperioden a_{α} gemessene Ausdehnung des Kristalls in der Richtung α_x . Wenn wir nun s als reine Zahl angeben wollen im so normierten reziproken Raum, daß der Radius der Ewaldschen Ausbreitungskugel $R = 1$ ist, müssen wir also $\frac{1}{M_{\alpha}}$ noch mit der Wellenlänge λ multiplizieren und durch die Translationsperiode a_{α} dividieren; d. h. wir setzen (in Richtung von α_x)

$$s = \frac{\lambda}{M_{\alpha} a_{\alpha}}$$

Im reziproken Gitter muß man sich also jetzt jeden Gitter-, „punkt“ durch einen kleinen aber endlichen „Intensitätsbereich“ ersetzt denken. Alle Intensitätsbereiche sind kongruent (und gleich orientiert), da s von hkl unabhängig ist. Wird der Kristall nun durch eine Reflexionsstellung hindurchgedreht, so tritt der Reflex von dem Augenblick an auf, an dem der Intensitätsbereich die Oberfläche der Ausbreitungskugel berührt, und er erlischt erst nach Beendigung der Durchdringung wieder. Für das folgende wollen wir vereinfachend die Intensitätsbereiche als kugelförmig, also s in allen Richtungen gleich groß annehmen. (Von dieser Vereinfachung kann man sich später wieder befreien. Allerdings ergibt sich dann für jeden Reflex ein Lorentzfaktor mit verschiedenem s .) Die praktisch vorkommenden Werte von s werden im allgemeinen etwa zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ liegen, für hochmolekulare Kristalle in der Nähe von 10^{-2} . Diese s -Werte ergeben sich, wenn man für $M a$ mittlere Kantenlängen von Mosaikblöckchen (10^{-5} bis 10^{-6}) und für λ die etwa gebräuchlichen Wellenlängen (10^{-8}) einsetzt, und sie stimmen auch gut mit den experimentell bestimmbaren Reflexionsbreiten überein.

³⁾ Würde man statt dessen den Abstand des Maximums von dem „Halbwert“ von $|G|^2$ nehmen, so würde in der folgenden Formel für s rechts noch ein Faktor nahezu gleich $\frac{1}{2}$ hinzutreten. Genauer lautete der Faktor: $\frac{1}{\pi} \sqrt{3(2 - \sqrt{2})} = 0,42$.

Die Integration zur Herleitung des Dreh-Lorentzfaktors geschieht nun am einfachsten durch geometrische Überlegungen im Raum des reziproken Gitters. Dabei tritt folgendes zutage: Der Lorentzfaktor ist direkt proportional der Zeitspanne, während der sich der reziproke Punkt in einer gewissen Nähe der Oberfläche der Ausbreitungskugel befindet. Dies ist jedenfalls die physikalisch sinnvolle, anschauliche Interpretation, die, wenn keine Vernachlässigungen weiter gemacht werden, einen überall endlichen, exakten Lorentzfaktor L_e liefert. Gewöhnlich setzt man jedoch diese Zeitspanne umgekehrt proportional der Normal-

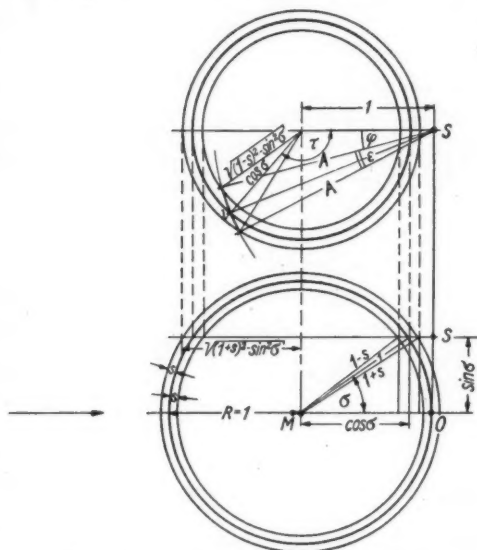


Abb. 1. Zur Herleitung des Lorentzfaktors L_e .

ε ist der Winkel zwischen den kürzesten Verbindungsgeraden der Endpunkte von l mit der Drehachse. Diese Endpunkte von l sind sehr einfach die Durchtrittspunkte von Q durch zwei Kugelschalen, welche die Ausbreitungskugeloberfläche innen und außen je im Abstand s konzentrisch einhüllen. Diese Verhältnisse zeigt Abb. 1 für den jetzt weiter zu verfolgenden Fall der rechtwinkligen Einstellung der Drehachse zum Primärstrahl. Die Abbildung ist ein Schnitt durch die Ausbreitungskugel im reziproken Raum in der Ebene des Primärstrahlvektors MO und der Drehachse des reziproken Gitters OS . σ ist der Schichtlinienwinkel, τ das Azimut des Reflexes. Im oberen Teil der Figur ist die betrachtete reziproke Netzebene in die Zeichenebene umgelegt herausgezeichnet. Für die folgende Rechnung werde der reziproke Raum durch Multiplikation mit der Wellenlänge so normiert, daß der Radius der Ausbreitungskugel $R = 1$ ist. Dann kann man aus der Abb. 1 entnehmen:

$$A^2 = 1 + \cos^2 \sigma - 2 \cos \sigma \cos \tau$$

proben Gitters die Kugeloberfläche durchläuft, und dies führt dann auf die Pole. Wir wollen hier also davon ausgehen, daß der Lorentzfaktor der Zeitspanne proportional ist, für welche der Reflex beim Durchdrehen aufleuchtet, in der also der Intensitätsbereich die Oberfläche der Ausbreitungskugel durchdringt. Während der Dauer dieser Durchdringung überstreicht der Mittelpunkt Q des Intensitätsbereichs, der von der Drehachse des reziproken Gitters den Abstand A hat, einen Bogen l mit der Geschwindigkeit ω . Bei konstanter Winkelgeschwindigkeit ω ist dann die betrachtete Zeitspanne und damit der Lorentzfaktor L_e proportional $\frac{l}{A} = \varepsilon$.

und:

$$\cos(\varphi + \varepsilon) = \frac{1 + A^2 - [(1+s)^2 - \sin^2 \sigma]}{2A}, \quad \cos \varphi = \frac{1 + A^2 - [(1-s)^2 - \sin^2 \sigma]}{2A}.$$

Damit erhalten wir schließlich das Ergebnis:

$$L_e = C \varepsilon = C \left\{ \arccos \left(\frac{s' - \cos \sigma \cos \tau}{A} \right) - \arccos \left(\frac{s'' - \cos \sigma \cos \tau}{A} \right) \right\} \quad (1)$$

mit

$$s' = 1 - \frac{s}{2}(2+s), \quad s'' = 1 + \frac{s}{2}(2-s) \quad \text{und} \quad A = \sqrt{1 + \cos^2 \sigma - 2 \cos \sigma \cos \tau}.$$

Die Konstante C ist gleich $\frac{1}{2} s^{-1}$ zu setzen.

Für den allgemeinen Fall, bei dem die Drehachse und der Primärstrahl einen beliebigen Winkel χ miteinander bilden, erhält man auf ganz analogem Wege einen allgemeinen, exakten Faktor

$$L_e^* = C \left\{ \arccos \left(\frac{A^2 + \sin^2 \chi + \cos^2 (\chi + \psi) - (1+s)^2}{2A \sin \chi} \right) - \arccos \left(\frac{A^2 + \sin^2 \chi + \cos^2 (\chi + \psi) - (1-s)^2}{2A \sin \chi} \right) \right\}. \quad (2)$$

Hierin bedeutet A den Abstand des jeweiligen reziproken Punktes (hkl) von der Drehachse (nachdem wieder $R = 1$ gesetzt ist), und ψ ist der Schichtlinienwinkel zwischen den beiden Kegelmänteln, die die nullte und die betrachtete Schichtlinie bilden.

Wir wollen nun den Verlauf von L_e im Vergleich zu dem gewöhnlichen Lorentzfaktor $L_3 = \frac{1}{\cos \sigma \sin \tau}$ betrachten. Als Beispiel ist L_e für zwei verschiedene Schichtlinienwinkel σ in den Abb. 2 und 3 graphisch dargestellt, nach Formel (1) numerisch berechnet. Größtenteils fällt natürlich L_e mit L_3 praktisch genau zusammen. Bei Annäherung an den kritischen Wert $\tau = 0^\circ$ bzw. 90° wird L_e zunächst noch größer als L_3 , erreicht dann ein Maximum und nimmt wieder ab, um auf dem Nullmeridian selbst einen endlichen Wert anzunehmen. Das Abnehmen des Lorentzfaktors bei Annäherung an den Nullmeridian setzt in dem Augenblick ein, wo das zu endlicher Breite verschmierte Maximum von $|G|^2$, also der Intensitätsbereich im reziproken Raum, beim Durchdrehen nicht mehr vollständig in das Innere der Ausbreitungskugel hineingelangt, so daß das integrale Reflexionsvermögen in dem Reflex (hkl) nicht mehr voll ausgenutzt wird. Für $\tau \approx 180^\circ$ tritt dieser Effekt in einem breiteren Gebiet ein als für $\tau \approx 0^\circ$, weshalb L_e nicht mehr, wie L_3 , symmetrisch um $\tau = 90^\circ$ ist. Für kleine Schichtlinienwinkel σ ist der Betrag, um den L_e von dem üblichen Faktor L_3 abweicht, geringer als für große σ . Sehr stark ist L_e natürlich von s abhängig. Je kleiner s , desto länger schmiegt L_e sich L_3 an.

Entsprechend wie sich \dot{L}_e zu L_s verhält, verhält sich L_e^* zu dem gewöhnlichen Faktor für schiefe Inzidenz L_s^* , der z. B. in folgender Form geschrieben werden kann:

$$L_e^* = \frac{2}{\sqrt{2(\sin^2(\chi + \psi) + \sin^2 \chi) A^2 - A^4 - (\sin^2(\chi + \psi) - \sin^2 \chi)^2}} \quad (4)$$

Wenn man also Intensitätsbestimmungen von Röntgeninterferenzen in der Nähe des Nullmeridians durchführt, so muß man statt mit L_s (bzw. L_s^*) mit L_e (bzw. L_e^*) rechnen, sobald man in ein Gebiet kommt, in welchem der Unterschied

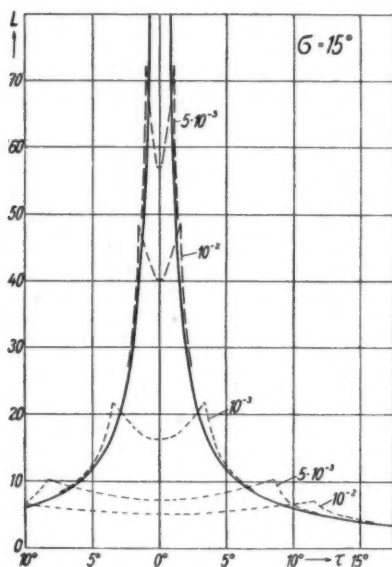


Abb. 2

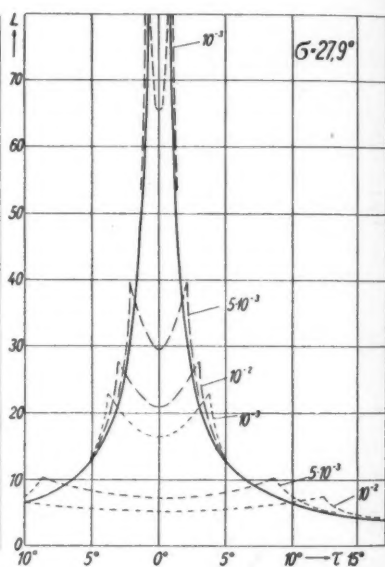


Abb. 3

Abb. 2–3. Verlauf des Lorentzfaktors L_e nach Formel (1) für die Schichtlinienwinkel $\sigma = 15^\circ$ und $27,9^\circ$, im Vergleich zu L_s (ausgezogene Kurven). Die an die Kurven geschriebenen Parameterwerte sind die Werte von s . Der Abszissenmaßstab ist τ für die lang gestrichelten L_e -Kurven, $180^\circ - \tau$ für die kurz gestrichelten

zwischen den beiden Lorentzfaktoren im Verhältnis zu der für die Korrekturen erforderlichen Genauigkeit merklich groß wird. Da Formel (1) (bzw. (2)) jedoch stark von der Mosaikbildung abhängt, und diese bekanntlich schwer zu erfassen und insbesondere von Kristall zu Kristall verschieden ist, kann man eine gewisse Genauigkeit der Intensitätsbestimmung nur dadurch erreichen, daß man von demselben Kristall gleichzeitig die s -Werte experimentell ermittelt. Dies geschieht durch Messung der Reflexionsbreite, und zwar am besten wieder an Re-

⁴⁾ Eine Darstellung dieser Funktion als zweiparametrische Kurvenschar kann auf Anfrage vom Verfasser zur Verfügung gestellt werden.

flexen in der Nähe des Nullmeridians. Bedeutet ζ die Breite des Reflexes von dessen Schwerpunkt (dem exakten, berechneten τ -Wert) aus, gemessen als Winkel in der Ebene der Schichtlinie senkrecht zur Drehachse, positiv in Richtung steigender τ , so folgt aus den geometrischen Verhältnissen:

$$s = |A - \sqrt{1 + \cos^2 \sigma - 2 \cos \sigma \cos (\tau + \zeta)}|.$$

Diese Formel gibt für jeden Reflex den s -Wert (und damit für kleine Kristalle eine quantitative Aussage über die Mosaikbildung) in Richtung der senkrechten Verbindung des reziproken Gitterpunktes mit der Drehachse.

Ich möchte auch an dieser Stelle Frau Dr. K. Dornberger für ihr förderndes Interesse und viele Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Berlin-Buch, Institut für Medizin und Biologie (Abt. Biophysik) der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

(Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1950.)

Das Ohmsche Gesetz bei bewegten Körpern

Von Teodor Schlomka

Inhaltsübersicht

In der Literatur findet man 2 verschiedene dreidimensionale Formulierungen des Ohmschen Gesetzes bei bewegten Körpern. Der Unterschied beruht auf einer verschiedenen Zerlegung des Gesamtstromes in Leitungs- und Konvektionsstrom. Bei der alten Stromzerlegung wird das Produkt $\varrho_L u$ aus Leitungs-Ladungsdichte ϱ_L und Körpergeschwindigkeit u als Konvektionsstromdichte angesehen, während bei der neuen Zerlegung die Stromdichte $\varrho_L u$ einen Teil des Leitungsstromes bildet. Die atomistische Ableitung des Leitungsstromes bei bewegten Körpern führt zwangsläufig zur alten Leitungsstromdichte $\mathfrak{G}_L^{\text{alt}}$; sie und die zugehörige alte dreidimensionale Fassung des Ohmschen Gesetzes sind daher allein zulässig. Aus der Transformationsformel für $\mathfrak{G}_L^{\text{alt}}$ wird ein neuer Leitungsstrom-Vierertensor s_L^{ik} erschlossen; er führt zu einer neuen vierdimensionalen Formulierung des Ohmschen Gesetzes: $u_k s_L^{ik} = \sigma u_k F^{ik}$.

§ 1. Einleitung

Im Schrifttum zur Minkowskischen Elektrodynamik bewegter Körper findet man 2 verschiedene Angaben über die Differentialform des Ohmschen Gesetzes¹⁾. Die ältere Fassung stammt von Minkowski selber²⁾ und wird z. B. von Pauli³⁾, v. Laue⁴⁾ und Sommerfeld⁵⁾ benutzt; sie lautet im rationalen Vier-Grundgrößen-System:

$$\mathfrak{G}_L^{\text{alt}} = \sigma k \left(\mathfrak{E} + u \times \mathfrak{B} - \frac{u}{c} \mathfrak{E} \cdot \frac{u}{c} \right). \quad (1)$$

Dabei sind \mathfrak{G}_L die Leitungsstromdichte, σ die Leitfähigkeit, u die Geschwindigkeit des Körpers gegenüber dem „ruhenden“ Beobachtersystem S und $k = (1 - u^2/c^2)^{-1/2}$.

Im Gegensatz dazu findet man bei Weyl⁶⁾ und Becker⁷⁾ das Ohmsche Gesetz in der Form:

$$\mathfrak{G}_L^{\text{neu}} = \sigma k (\mathfrak{E} + u \times \mathfrak{B}). \quad (2)$$

¹⁾ Eine 3. Form [A. Einstein, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1914, S. 1064; J. Laub, Ann. Physik (4) 46, 709 (1915)] unterscheidet sich von der oben stehenden Gl. (2) dadurch, daß auf der rechten Seite \mathfrak{B} statt \mathfrak{E} steht. Diese 3. Gleichungsform ist auf dem in § 2 angegebenen Weg nicht zu erhalten; sie gehört nicht zur Minkowskischen Elektrodynamik und wird daher von uns hier nicht weiter diskutiert.

²⁾ H. Minkowski, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1908, S. 53, § 8 und § 11.

³⁾ W. Pauli, Encykl. d. Math. Wissensch., Bd. V², S. 656/659 und 662 (1921).

⁴⁾ M. v. Laue, Die Relativitätstheorie, 1. Bd., 4. Aufl., S. 167/175 (1921).

⁵⁾ A. Sommerfeld, Elektrodynamik, S. 283/284 (Wiesbaden 1948/49).

⁶⁾ H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. 1. Aufl. (1918), S. 154; 5. Aufl. (1923), S. 188.

⁷⁾ R. Becker, Theorie der Elektrizität, 2. Bd., 6. Aufl. (1933), S. 325/329; 7. Aufl. 1949, S. 270/274.

Ein Blick auf die rechten Seiten von (1) und (2) zeigt, daß die nach diesen beiden Gleichungen berechneten Leitungsstromdichten $\mathfrak{G}_L^{\text{alt}}$ und $\mathfrak{G}_L^{\text{neu}}$ im allgemeinen voneinander verschieden sind, und zwar sowohl dem Betrage als auch der Richtung nach. Nun kann es aber nicht 2 verschiedene Leitungsstromdichten geben. Denn die für S vorhandene Dichte der Leitungselektronen und ihre (ebenfalls von S aus beurteilte) mittlere Geschwindigkeit $q - u$ relativ zum bewegten Körper folgen eindeutig aus der im Ruhssystem S^0 vorhandenen Dichte der Leitungselektronen und ihrer dortigen mittleren Geschwindigkeit q^0 . Es muß daher eine der beiden Gln. (1; 2) eine falsche Definition der Leitungsstromdichte voraussetzen. Die Entscheidung darüber, welche Gleichung die allein richtige dreidimensionale Formulierung des Ohmschen Gesetzes bei bewegten Körpern darstellt, scheint aber bisher noch nicht getroffen worden zu sein.

Auf diese Zwiespältigkeit sind wir selber kürzlich in einer Arbeit³⁾ über „Die elektrischen und magnetischen Flächenwirbel bei bewegten Körpern“ gestoßen, konnten dort aber eine Entscheidung umgehen. Für eine demnächst erscheinende Arbeit über „Die verschiedenen Formen der elektrodynamischen Grund-, Material- und Grenzflächen-Gleichungen bei bewegten Körpern“ benötigen wir jedoch eine endgültige Klärung der Frage. Wir geben sie im Folgenden.

§ 2. Allgemeine dreidimensionale Beziehungen beim Ohmschen Gesetz

Transformiert man die im Ruhssystem S^0 geltenden Maxwellgleichungen unter Verwendung der allgemeinen Lorentztransformation auf das System S , so erhält man dort ein ebenso lautendes Gleichungssystem und zugehörige Transformationsformeln für die Feldgrößen. Von diesen Transformationsgleichungen lauten die Umkehrformeln für \mathfrak{E} , Gesamtstromdichte \mathfrak{G} und Raumladungsdichte ϱ :

$$\mathfrak{E}^0 = k (\mathfrak{E} + u \times \mathfrak{B}) + (1 - k) \frac{u}{u} \mathfrak{E} \cdot \frac{u}{u} \quad (3)$$

$$\mathfrak{G}^0 = \mathfrak{G} - k \varrho u - (1 - k) \frac{u}{u} \mathfrak{G} \cdot \frac{u}{u}; \quad \varrho^0 = k \left(\varrho - \frac{u \mathfrak{G}}{c^2} \right). \quad (4; 5)$$

Setzt man in das für S^0 geltende Ohmsche Gesetz

$$\mathfrak{G}^0 = \sigma \mathfrak{E}^0 \quad (6)$$

die Werte von \mathfrak{E}^0 und \mathfrak{G}^0 aus (3; 4) ein, so erhält man

$$\mathfrak{G} - k \varrho u - (1 - k) \frac{u}{u} \mathfrak{G} \cdot \frac{u}{u} = \sigma \left\{ k (\mathfrak{E} + u \times \mathfrak{B}) + (1 - k) \frac{u}{u} \mathfrak{E} \cdot \frac{u}{u} \right\}. \quad (7)$$

Skalarproduktbildung von (7) mit u/u , darauf folgende Multiplikation mit $(1 - \frac{1}{k}) \frac{u}{u}$ und Abziehen der so erhaltenen Gleichung von (7) liefert:

$$\mathfrak{G} - \varrho u = \sigma k \left(\mathfrak{E} + u \times \mathfrak{B} - \frac{u}{c} \mathfrak{E} \cdot \frac{u}{c} \right). \quad (8)$$

Skalarproduktbildung von (7) mit u/u , darauf folgende Multiplikation mit $(1 - k)u/u$ und Abziehen der so erhaltenen Gleichung von (7) gibt:

$$\mathfrak{G} - k^2 \left(\varrho - \frac{u \mathfrak{G}}{c^2} \right) u = \sigma k (\mathfrak{E} + u \times \mathfrak{B}). \quad (9)$$

³⁾ T. Schlomka, Ann. Physik (6) 5, 190 (1949/50), dortige Anmerkung 3) auf S. 192.

Vergleicht man (1; 2) mit (8; 9), so sieht man, daß in (1) bzw. (2) gesetzt worden ist:

$$\mathcal{G}_L^{\text{alt}} = \mathcal{G} - \varrho u \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{G}_L^{\text{neu}} = \mathcal{G} - k^2 \left(\varrho - \frac{u \mathcal{G}}{c^2} \right) u. \quad (10; 11)$$

Die Gln. (8; 9) sind bestimmt beide richtig, denn sie folgen ja zwangsläufig aus (7). Der gesuchte Fehler kann also nur darin liegen, daß die eine der rechten Seiten von (10; 11) gar nicht die Leitungsstromdichte darstellt. Oder anders ausgedrückt: Da die Leitungsstromdichte \mathcal{G}_L die Differenz von Gesamtstromdichte \mathcal{G} und Konvektionsstromdichte \mathcal{G}_K ist, muß in den aus (10; 11) folgenden Gleichungen

$$\mathcal{G}_K^{\text{alt}} = \varrho u \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{G}_K^{\text{neu}} = k^2 \left(\varrho - \frac{u \mathcal{G}}{c^2} \right) u \quad (12; 13)$$

die eine der rechten Seiten in Wirklichkeit gar nicht die Konvektionsstromdichte darstellen.

Wir geben die endgültige Entscheidung zwischen den beiden Gesamtstrom-Zerlegungen in § 4. Es empfiehlt sich jedoch, vorher den physikalischen Sinn zu diskutieren, der den Ansätzen (12; 13) zugrunde liegt. Hierzu benötigen wir noch einige, z. T. bekannte Formeln.

Aus der zu (5) inversen Gleichung

$$\varrho = k \varrho^0 + k \frac{u}{c^2} \mathcal{G}^0 \quad (14)$$

ersieht man, daß die für S vorhandene Ladungsdichte ϱ aus 2 Teilen besteht: dem Anteil $k \varrho^0$, der von der am Körper haftenden Ruhladungsdichte ϱ^0 herrührt, und dem Teil $k \frac{u}{c^2} \mathcal{G}^0$, der für S nur dann existiert, wenn im bewegten Körper ein Leitungsstrom der Ruhdichte \mathcal{G}^0 fließt. Diesen 2. Teil nennen wir, im Gegensatz zu der sonst üblichen Bezeichnung „Leitungs-dichte“, zweckmäßiger „Leitungs-Ladungsdichte“ ϱ_L . Hierfür erhält man aus (5; 10...14):

$$\begin{aligned} \varrho_L &= \varrho - k \varrho^0 = k \frac{u}{c^2} \mathcal{G}^0 = k^2 \frac{u}{c^2} \mathcal{G}_L^{\text{alt}} = \frac{u}{c^2} \mathcal{G}_L^{\text{neu}} = \frac{(\mathcal{G} - \varrho u) u}{c^2 - u^2} \\ &= \varrho - \frac{u}{u^2} \mathcal{G}_K^{\text{neu}} = \frac{u}{u^2} \mathcal{G}_K^{\text{alt}} - k \varrho^0. \end{aligned} \quad (15)$$

Die Gleichungen (11; 15) liefern dann:

$$\mathcal{G}_L^{\text{neu}} = \mathcal{G} - k \varrho^0 u = \mathcal{G} - \varrho u + \varrho_L u. \quad (16)$$

Aus (5; 10...13; 15; 16) erhält man schließlich als Umrechnungsformeln:

$$\mathcal{G}_L^{\text{neu}} = \mathcal{G}_L^{\text{alt}} + \varrho_L u = \mathcal{G}_L^{\text{alt}} + k^2 \left(\frac{u}{c^2} \mathcal{G}_L^{\text{alt}} \right) u \quad (17)$$

$$\mathcal{G}_L^{\text{alt}} = \mathcal{G}_L^{\text{neu}} - \varrho_L u = \mathcal{G}_L^{\text{neu}} - \left(\frac{u}{c^2} \mathcal{G}_L^{\text{neu}} \right) u \quad (18)$$

$$\mathcal{G}_K^{\text{neu}} = k \varrho^0 u = \mathcal{G}_K^{\text{alt}} - \varrho_L u; \quad \mathcal{G}_K^{\text{alt}} = \varrho u = \mathcal{G}_K^{\text{neu}} + \varrho_L u. \quad (19)$$

§ 3. Physikalische Bedeutung der beiden Konvektionsstromdichten

Die auch bei $\varrho^0 = 0$ auf der rechten Seite von (14) vorkommende Leitungs-Ladungsdichte ϱ_L ist bekanntlich bereits 1880/88 von Budde aus dem Clausius-schen Grundgesetz, 1883 von Fitzgerald aus der Maxwelltheorie und 1895/1904

von Lorentz aus der Elektronentheorie („Kompensations-Ladungsdichte“) erschlossen worden. Nach der Absoluttheorie tritt ϱ_L bei „Absolutbewegung“ eines stromdurchflossenen Leiters „wirklich“ auf und erzeugt neben einem elektrischen Feld noch (als mit u bewegte wahre Ladungsdichte) ein Magnetfeld; beide Felder sind sowohl für einen ruhenden als auch für einen mitbewegten Beobachter vorhanden.

Nach der Relativitätstheorie ist in S^0 wegen $u^0 = 0$ auch $\varrho_L^0 = 0$; die Leitungsladungsdichte erzeugt daher in S^0 weder ein elektrisches noch ein magnetisches Feld. Für einen in S ruhenden Beobachter ist aber ϱ_L vorhanden; es erzeugt daher dort ganz bestimmt ein elektrisches Feld. Frage: Gibt ϱ_L für einen Beobachter in S auch eine Konvektionsstromdichte $\mathfrak{G}_L u$? Bei der alten Stromzerlegung wird diese Frage bejaht; denn dort setzt man nach (12; 15):

$$\mathfrak{G}_K^{\text{alt}} = \varrho u = k \varrho^0 u + \varrho_L u. \quad (20)$$

Die neue Stromzerlegung dagegen gibt nach (19):

$$\mathfrak{G}_K^{\text{neu}} = k \varrho^0 u, \quad (21)$$

verneint also die obige Frage. Da ϱ^0 die fest am Körper haftende Ladungsdichte ist, während $\varrho_L = k u \mathfrak{G}^0/c^2$ des \mathfrak{G}^0 wegen lediglich von Leitungselektronen herührt, die \mathfrak{G}^0 erzeugen, liegt der neuen Stromzerlegung also folgendes Prinzip zugrunde: Die \mathfrak{G}^0 bildenden Leitungselektronen können auch für S nur Leitungstromdichten, aber keine Konvektionsstromdichten geben. Dieses Prinzip könnte man etwa folgendermaßen zu begründen versuchen: ϱ_L ist im Ruhssystem überhaupt nicht vorhanden; es habe daher auch keinen Sinn, diese in S^0 gar nicht existierende Ladungsdichte als mit u bewegte Ladungsdichte ϱ_L nach (20) mit in die Konvektionsstromdichte zu nehmen. Demgegenüber können die Anhänger der alten Stromzerlegung Folgendes geltend machen: Der Beobachter in S weiß ja überhaupt nicht, daß ϱ_L im Ruhssystem S^0 nicht vorhanden ist; er sieht eben einen Körper, der nach (14; 15) die Ladungsdichte $k \varrho^0 + \varrho_L$ trägt und der sich mit der Geschwindigkeit u ihm gegenüber bewegt; für ihn ist daher selbstverständlich $(k \varrho^0 + \varrho_L) u$ die Konvektionsstromdichte.

Durch diese oder ähnliche phänomenologische Überlegungen dürfte eine Entscheidung zwischen den beiden Stromzerlegungen nicht zu erbringen sein; das kann wohl nur die im folgenden § gegebene atomistische Betrachtungsweise.

§ 4. Atomistische Ableitung der richtigen Leitungstromdichte ⁹⁾

Im Körper-Ruhssystem S^0 sei $\varrho^{(S^0)} < 0$ die Ladungsdichte der \mathfrak{G}^0 bildenden Leitungselektronen und q^0 ihre mittlere Geschwindigkeit relativ zum Körper; dann ist die Leitungstromdichte \mathfrak{G}_L^0 in S^0 gegeben durch

$$\mathfrak{G}_L^0 = \varrho^{(S^0)} q^0. \quad (22)$$

S ist ein (ruhendes) Beobachtersystem, demgegenüber der Körper und damit S^0 die Geschwindigkeit u hat. Die für S vorhandene Ladungsdichte $\varrho^{(S)}$ der \mathfrak{G}^0 bildenden Leitungselektronen und ihre ebenfalls von S aus beurteilte mittlere

⁹⁾ Die erste Hälfte dieses § 4 ist im Prinzip bereits 1921 von Pauli³⁾ angegeben worden; doch scheint die Bedeutung der betreffenden Ausführungen für die Frage der Eindeutigkeit der Stromzerlegung bisher nicht beachtet worden zu sein.

Geschwindigkeit q sind dann bekanntlich gegeben durch:

$$\varrho^{(S)} = \varrho^{(S^0)} \cdot k \left(1 + \frac{u q^0}{c^2} \right) \quad (23)$$

$$q = \left\{ q^0 - (1-k) \frac{u}{u} q^0 \cdot \frac{u}{u} + k u \right\} / k \left(1 + \frac{u q^0}{c^2} \right). \quad (24)$$

Die Leitungsstromdichte \mathfrak{G}_L für S ist nun das Produkt aus der Ladungsdichte $\varrho^{(S)}$ der \mathfrak{G}^0 bildenden Leitungselektronen und ihrer (von S aus beurteilten) Relativgeschwindigkeit $q-u$ gegenüber dem mit u bewegten Körper:

$$\mathfrak{G}_L^{\text{richtig}} = \varrho^{(S)} (q-u). \quad (25)$$

Einsetzen von (23; 24) in (25) liefert mit (22):

$$\mathfrak{G}_L^{\text{richtig}} = \mathfrak{G}_L^0 - (1-k) \frac{u}{u} \mathfrak{G}_L^0 \cdot \frac{u}{u} - k \left(\frac{u^2}{c^2} \mathfrak{G}_L^0 \right) u. \quad (26)$$

Aus (16) folgt nun mit der Umkehrgleichung zu (4):

$$\mathfrak{G}_L^{\text{neu}} = \mathfrak{G}^0 - (1-k) \frac{u}{u} \mathfrak{G}^0 \cdot \frac{u}{u}. \quad (27)$$

Einsetzen von (27) in (26) gibt mit (15; 18):

$$\mathfrak{G}_L^{\text{richtig}} = \mathfrak{G}_L^{\text{neu}} - \varrho_L u = \mathfrak{G}_L^{\text{alt}}. \quad (28)$$

Diese atomistische Betrachtungsweise führt also zwangsläufig zu der alten Leitungsstromdichte und gibt keinerlei Möglichkeit zu einer Ableitung von $\mathfrak{G}_L^{\text{neu}}$. Denn um auf obigem Wege $\mathfrak{G}_L^{\text{neu}}$ zu bekommen, müßte man statt (25) den „Ansatz“ machen:

$$\mathfrak{G}_L^* = \varrho^{(S)} (q-u) + \varrho_L u. \quad (29)$$

Dieser „Ansatz“ erscheint aber nicht sinnvoll; denn ein Leitungsstrom kann doch nur von Elektronen gebildet werden, die sich relativ zum Körper verschieben (erster Summand rechts), aber nicht von Leitungselektronen, die relativ zum Körper ruhen. Der zweite Summand $\varrho_L u$ im „Ansatz“ (29) ist eine Konvektionsstromdichte der für S vorhandenen Ladungsdichte ϱ_L , die sich zusammen mit dem Körper mit der Geschwindigkeit u dem in S befindlichen Beobachter gegenüber bewegt, aber niemals eine Leitungsstromdichte.

Es gibt daher nicht zwei „an sich mögliche Zerlegungen“⁽⁴⁾ des Gesamtstromes in Leitungs- und Konvektionsstrom. Rein phänomenologisch mag zwar die neue Stromzerlegung zu keinen Widersprüchen führen, wenn man noch zugehörige neue Formulierungen aufstellt für alle die Gleichungen, in denen die Leitungsstromdichte vorkommt (Kraftdichte auf stromdurchflossenen Leiter, Joulesche Wärme, Gesetz von der Erhaltung der elektrischen Ladung); aber atomistisch begründen lassen sich weder die neue Stromzerlegung noch die zugehörigen Nebengesetze.

§ 5. Strom-Weltensoren 1. und 2. Stufe

a) Die Strom-Vierervektoren s^i , s_{RS}^i und s_{HK}^i

Aus dem Ansatz

$$s^{i0} = (\mathfrak{G}^0; c \varrho^0) \quad (30)$$

folgt beim Übergang zum System S nach „Satz A“¹⁰) mit (27; 19; 14) der bekannte Viererstrom (Gesamtstrom-Vierervektor)

$$s^i = \left\{ \mathcal{G}^0 - (1-k) \frac{u}{u} \mathcal{G}^0 \cdot \frac{u}{u} + k \varrho^0 u; c k \left(\varrho^0 + \frac{u}{c^2} \mathcal{G}^0 \right) \right\} = (\mathcal{G}; c \varrho). \quad (31)$$

Beim Fehlen der Ruhladungsdichte ϱ^0 erhält man aus (30; 31) mit (27; 15; 17) als 1. Sonderfall den „Ruhstrom-Vierervektor“ s_{RS}^i :

$$s_{RS}^i = (\mathcal{G}^0; 0); \quad s_{RS}^i = (\mathcal{G}_L^{\text{neu}}; c \varrho_L) = (\mathcal{G}_L^{\text{alt}} + \varrho_L u; c \varrho_L). \quad (32; 33)$$

Entsprechend erhält man beim Fehlen der Ruhstromdichte \mathcal{G}^0 aus (30; 31) mit (19) als 2. Sonderfall die „Vierer-Hauptkonvektion“ s_{HK}^i :

$$s_{HK}^i = (0; c \varrho^0); \quad s_{HK}^i = (\mathcal{G}_K^{\text{neu}}; c k \varrho^0) = (\mathcal{G}_K^{\text{alt}} - \varrho_L u; c k \varrho^0). \quad (34; 35)$$

Der letzte Ausdruck in (33) zeigt, daß der Ruhstrom-Vierervektor s_{RS}^i alles enthält, was der Ruhstrom \mathcal{G}^0 für S liefert: die Leitungs-Ladungsdichte ϱ_L , den davon herrührenden Teil $\varrho_L u$ der Konvektionsstromdichte und die gesamte Leitungsstromdichte $\mathcal{G}_L^{\text{alt}}$. Entsprechend zeigt der letzte Ausdruck von (35), daß die Vierer-Hauptkonvektion s_{HK}^i zwar nicht die ganze Konvektionsstromdichte $\mathcal{G}_K^{\text{alt}}$ enthält, aber doch den Hauptkonvektionsstrom mit der Dichte $k \varrho^0 u = \mathcal{G}_K^{\text{alt}} - \varrho_L u$. Unsere Bezeichnungen sind also der alten Stromzerlegung angepaßt.

In der Literatur verwendet man jedoch bisher immer Bezeichnungen, die völlig der neuen Stromzerlegung entsprechen. Man nennt unser s_{RS}^i die „Viererleitung“ s_L^i bzw. Λ^i und unser s_{HK}^i die „Viererkonvektion“ s_K^i bzw. \mathbf{K}^i . In der Tat gibt $s_{RS}^i \equiv s_L^i \equiv \Lambda^i$ mit seinen ersten 3 Komponenten nach dem mittleren Ausdruck in (33) unmittelbar die neue Leitungsstromdichte $\mathcal{G}_L^{\text{neu}}$, und ebenso $s_{HK}^i \equiv s_K^i \equiv \mathbf{K}^i$ mit seinen ersten 3 Komponenten nach dem mittleren Ausdruck in (35) direkt die ganze neue Konvektionsstromdichte $\mathcal{G}_K^{\text{neu}}$. Bei der neuen Stromzerlegung sind also die Bezeichnungen „Viererleitung“ und „Viererkonvektion“ sinnvoll; bei Zugrundelegung der (nach § 4 allein zulässigen) alten Stromzerlegung sind sie aber irreführend.

b) Der Leitungsstrom-Viererertensor s_L^{ik}

Der Ansatz¹¹⁾

$$s_L^{ik} = (0; -\mathcal{G}^0) \quad (36)$$

führt nach „Satz B“¹⁰) zu

$$s_L^{ik} = \left\{ k \frac{u}{c} \times \mathcal{G}^0; -k \mathcal{G}^0 - (1-k) \frac{u}{u} \mathcal{G}^0 \cdot \frac{u}{u} \right\}. \quad (37)$$

Beachtet man nun die aus (26; 28) folgende Transformationsformel

$$\mathcal{G}_L^{\text{alt}} = \mathcal{G}^0 - \left(1 - \frac{1}{k} \right) \frac{u}{u} \mathcal{G}^0 \cdot \frac{u}{u}, \quad (38)$$

¹⁰⁾ H. Epheser u. T. Schlomka, Ann. Physik (6) 8, 211 (1951), Anhang.

¹¹⁾ Wir führen in (36) rechts ein negatives Vorzeichen ein, um ein sonst in (40) auftretendes unschönes Minuszeichen zu vermeiden.

so erhält man aus (37) als „Leitungsstrom-Vierertensor“:

$$s_L^{ik} = \left(\frac{u}{c} \times k \mathcal{G}_L^{\text{alt}}; -k \mathcal{G}_L^{\text{alt}} \right). \quad (39)$$

Mit $F^{ik} = (c \mathcal{B}; -\mathcal{E})$ und $u_i = (ku; -kc)$ lautet die zugehörige vierdimensionale Ohmsche Formulierung des Ohmschen Gesetzes:

$$u_k s_L^{ik} = \sigma u_k F^{ik}; \quad (40)$$

denn (40) ist eine Gleichung zwischen Vierervektoren und liefert in S^0 das dortige Ohmsche Gesetz: $\mathcal{G}^0 = \sigma \mathcal{E}^0$.

Durch Komponenten-Ausrechnen in S^0 überzeugt man sich von der Richtigkeit der Gleichungen:

$$u_k s_L^{ik} = c s_{RS}^i; \quad c s_L^{ik} = u^i s^k - u^k s^i. \quad (41; 42)$$

Einsetzen von (41; 42) in (40) liefert mit $u_k u^k = -c^2$ die bekannten Darstellungen des Ohmschen Gesetzes:

$$s_{RS}^i = \frac{\sigma}{c} u_k F^{ik}; \quad s^i + (u_k s^k) \frac{u^i}{c^2} = \frac{\sigma}{c} u_k F^{ik}. \quad (43; 44)$$

Die Formulierungen (40; 43; 44) können also ineinander umgerechnet werden und sind daher in mathematischer Hinsicht gleichwertig. Vom physikalischen Standpunkt aus ist aber die neue Darstellung (40) vorzuziehen. Denn im Ohmschen Gesetz erwartet man unmittelbare Angaben über die wahre Leitungsstromdichte, also nach § 4 über $\mathcal{G}_L^{\text{alt}}$; und diese Angaben sind nach (39) in (40) enthalten. (44) bzw. die zugehörige dreidimensionale Gl. (9) enthalten dagegen den Gesamtstrom-Vierervektor s^i bzw. die dreidimensionale Gesamtstromdichte \mathcal{G} , also Größen, die im Ohmschen Gesetz nicht am Platz sind.

Der in (43) vorkommende Ruhstrom-Vierervektor s_{RS}^i läßt sich zwar nach (33; 15) so schreiben, daß er nur $\mathcal{G}_L^{\text{alt}}$ enthält:

$$s_{RS}^i = \left\{ \mathcal{G}_L^{\text{alt}} + k^2 \left(\frac{u}{c^2} \mathcal{G}_L^{\text{alt}} \right) u; k^2 \frac{u}{c} \mathcal{G}_L^{\text{alt}} \right\}. \quad (45)$$

Man wird aber wohl verlangen können, daß ein Welttensor die Raumgröße, zu deren Darstellung er dienen soll, entweder unmittelbar oder nur mit einem einfachen Faktor behaftet enthält. Das ist bei s_L^{ik} nach (39) der Fall: s_L^{ik} gibt unmittelbar $k \mathcal{G}_L^{\text{alt}}$. s_{RS}^i dagegen enthält nach (45) den Raumvektor $\mathcal{G}_L^{\text{alt}} + k^2 \left(\frac{u}{c^2} \mathcal{G}_L^{\text{alt}} \right) u$, ist also keine geeignete Vierergröße zur Darstellung von $\mathcal{G}_L^{\text{alt}}$.

Herrn Dr. H. Epheser danke ich für einige klärende Besprechungen des Themas.

Hannover, Wilhelm-Busch-Straße 7.

(Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1950.)

Modellversuche zum Tröpfchenmodell des Atomkerns

Von Erwin Saar*)

(Mit 12 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Ausgehend vom Tröpfchenmodell des Atomkerns wurde die Darstellung von Kugelschwingungen versucht, aus experimentellen Gründen wurden Seifenblasen, in einigen Fällen Wassertröpfchen verwandt. Nach der theoretischen Feststellung der Schwingungszustände mit den dazugehörigen Eigenfrequenzen wurden die Ergebnisse durch das Experiment geprüft. Danach läßt sich folgendes aussagen:

1. Eine Diskussion der Einflüsse der Versuchsanordnung auf die Schwingungszustände lehrte, daß diese zwar keine reinen Kugelschwingungen darstellen, ihnen jedoch sehr ähnlich sind.

2. Die Frequenzen der Zustände wurden in Abhängigkeit von den Parametern der Frequenzformel untersucht und mit denen einer idealen Kugelschwingung verglichen, wobei sich qualitativ Übereinstimmung zeigte.

3. Die Bohr-Wheelersche Theorie der Kernspaltung wurde an Wassertröpfchen verifiziert.

Zur Beschreibung der Kernspaltung griffen Bohr und Wheeler¹⁾ auf das in vieler Hinsicht bewährte Tröpfchenmodell des Atomkerns zurück. Die modellmäßigen Rechnungen der beiden Verfasser, die vollständig auf klassisch-physikalischen Begriffsbildungen beruhen, geben ein gutes Bild der tatsächlichen Vorgänge. Es ist naheliegend, die Bohr-Wheelersche Theorie der Kernspaltung an wirklichen Flüssigkeitstropfen zu untersuchen, um dabei sowohl die Bohr-Wheelersche Instabilitätsbedingung, als auch die Abhängigkeit der „fission energy“ vom Maß der Instabilität experimentell zu prüfen.

Ferner hat S. Flügge²⁾ die Lebensdauer „angeregter“ Kerne gegen Abstrahlung von γ -Energie ebenfalls am Tröpfchenmodell nach der klassischen Elektrodynamik berechnet. Sinusförmige Kernschwingungen, die angeregten Atomkernen entsprechen, konnten an Tröpfchen und Seifenblasen, die mit Wechselspannung erregt wurden, modellmäßig dargestellt und im einzelnen experimentell studiert werden. Dabei stand die prinzipielle Möglichkeit solcher Modelleperimente bereits fest³⁾. Die Flüggeschen Formeln für die Schwingungszustände und Frequenzen von Tropfen mußten zuvor den Versuchsbedingungen angepaßt werden.

*) D 26.

¹⁾ Bohr u. Wheeler, *Physic. Rev.* **56** (1939).

²⁾ S. Flügge, *Ann. Physik*, **5**, Folge, **32**.

³⁾ Dänzer, Einführung in die theoretische Kernphysik.

I. Theoretischer Teil

§ 1. Die Berechnung der Schwingungszustände

Wir verwenden im folgenden die von Flügge zur Ableitung der Eigenschwingungen eines Flüssigkeitstropfens entwickelte Methode. Während die Ergebnisse für den Tropfen hier nur ergänzt werden hinsichtlich der vorhandenen elektrischen Ladungen und einer Betrachtung über den Einfluß der Zähigkeit auf die Reibungsdämpfung, bedarf die Rechnung für den Fall der Seifenblase wesentlicher Erweiterungen. Ist nämlich beim Tropfen allein die homogene Masse der Flüssigkeit an der Schwingung beteiligt, so muß hier die stets mitschwingende Luft des Außenraumes sowie die Masse der Seifenhaut berücksichtigt werden. Auch hier wird die Wirkung der elektrischen Oberflächenladung behandelt und die Reibungsdämpfung abgeschätzt, die von den Zähigkeiten der schwingenden Massen (Gasfüllung, Seifenhaut, Luft) herrührt.

Zur Behandlung der Schwingung benutzen wir den Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} eines Volumenelementes dV und machen folgende einschränkende Voraussetzungen: Es sollen nur drehimpulsfreie Zustände berücksichtigt werden, und die gesamte schwingende Materie wird zunächst als reibungsfrei angenommen. Daraus folgt für alle Zeiten: $\text{rot } \mathbf{v} = 0$, \mathbf{v} ist also aus einem Geschwindigkeitspotential ableitbar als

$$\mathbf{v} = \text{grad } \Phi. \quad (1)$$

Ferner soll Inkompressibilität vorliegen, d. h. $\rho = \text{const.}^4$) und somit $\text{div } \mathbf{v} = 0$. Danach genügt also Φ der Gleichung:

$$\Delta \Phi = 0. \quad (2)$$

Liegt der Koordinatenanfangspunkt im Mittelpunkt der Kugel, so lauten die allgemeinsten Lösungen mit den räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ, φ für den Innenraum (regulär bei $r = 0$):

$$\Phi_i = \sum \beta_{lm} r^l P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (3)$$

und für den Außenraum (regulär im Unendlichen):

$$\Phi_a = \sum \delta_{lm} r^{-(l+1)} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (4)$$

Die $P_l^m(\cos \vartheta)$ bezeichnen die zugeordneten Kugelfunktionen und sind in der üblichen Weise normiert. Die Summation läuft für l von 0 bis ∞ , für m dagegen von $-l$ bis $+l$.

Bezeichnen R, ϑ, φ einen Punkt der Oberfläche, so läßt sich R ebenfalls nach Kugelfunktionen entwickeln:

$$R = R_0 + \sum \alpha_{lm} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (5)$$

Zwischen den Gleichungen (3), (4), (5) bestehen die Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \right)_{r=R} = \left(\frac{\partial \Phi_a}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{\partial R}{\partial t}, \quad (6)$$

welche besagen, daß die Radialgeschwindigkeiten, die durch die beiden Potentiale beschrieben werden, an der Kugeloberfläche einander selbst und der Ableitung $\frac{\partial R}{\partial t}$

⁴⁾ Eine Abschätzung ergibt für die maximal mögliche Dichteschwankung $\frac{\Delta \rho}{\rho} \approx 10^{-3}$.

gleich sein müssen. Daraus folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$\frac{d\alpha_{lm}}{dt} = l \cdot \beta_{lm} R_0^{l-1} = - (l+1) \delta_{lm} R_0^{(l+2)}. \quad (7)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Amplituden α_{lm} sehr klein gegenüber dem Radius R_0 der unverformten Kugel sind, wurde in (7) R durch R_0 ersetzt.

Wir wollen nun mit Hilfe des Energiesatzes das Problem lösen und berechnen daher die Summe von kinetischer und potentieller Energie. Die erste steckt in der gesamten schwingenden Materie, die aus der Gasfüllung der Blase, der Seifenlamelle und der umgebenden Luft besteht, die zweite allein in den während der Bewegung veränderten Oberflächen.

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \rho \int |\text{grad } \Phi_i|^2 dV + \frac{1}{2} \tau_i \int |\text{grad } \Phi_i|^2 dV \\ + \frac{1}{2} \sigma \int |\text{grad } \Phi_a|^2 dV + \frac{1}{2} \tau_a \int |\text{grad } \Phi_a|^2 dV. \quad (8)$$

Dabei sind ρ = Dichte im Innenraum

σ = Dichte im Außenraum (Luft: $\sigma = 1,29 \cdot 10^{-3}$)

τ = Dichte der Seife ($\tau = 1,15$).

Die Integrationen erfolgen jeweils über die von den Dichtesymbolen charakterisierten Volumina. Die Seifenhaut soll sich in radialer Richtung zwischen $R_0 - \frac{1}{2}\varepsilon$ und $R_0 + \frac{1}{2}\varepsilon$ erstrecken, wobei die Gesamtdicke ε gegenüber R_0 als klein angenommen wird. Somit haben die beiden Gasvolumina praktisch die gemeinsame Integrationsgrenze R_0^5). Aus formalen Gründen teilen wir die Dichte der Seife auf in einen Anteil τ_i , der zum Innenraum und einen solchen τ_a , der zum Außenraum gehört, um die Seifenlamelle je zur Hälfte durch beide Potentiale zu erfassen.

Die potentielle Energie der Seifenblase ist $2\gamma \Delta F$, wobei γ die Oberflächenspannung der Seife bedeutet und mit ΔF die Änderung der Oberfläche gegenüber der Kugelgestalt beschrieben wird. Unter Berücksichtigung der Volumentreue gilt hierfür:

$$E_{\text{pot}} = 2\gamma \Delta F = \gamma \int d\Omega \left\{ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \varphi} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \vartheta} \right)^2 - 2\zeta^2 \right\} \quad (9)$$

mit $\zeta = R - R_0$ und dem Element des räumlichen Winkels $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$. Die Ausrechnung der Integrale, die sich im wesentlichen an das Flüggesche Vorbild hält, liefert für die Energien:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \left[|\beta_{lm}|^2 \left\{ \rho \cdot l \cdot R_0^{2l+1} + \frac{3}{2} \tau_i \cdot l \cdot \varepsilon \cdot R_0^{2l} \right\} \right. \\ \left. + |\delta_{lm}|^2 \left\{ \sigma \cdot (l+1) R_0^{(2l+1)} + \frac{3}{2} \tau_a (l+1) \varepsilon R_0^{2l} \right\} \right] \quad (10)$$

$$E_{\text{pot}} = \sum \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} |\alpha_{lm}|^2 2\gamma (l-1)(l+2). \quad (11)$$

Unter Beachtung der Gl. (7) ergibt sich als Gesamtsumme der Energie

$$E_{\text{ges}} = \sum \frac{2\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} 2\gamma (l-1)(l+2) \left\{ |\alpha_{lm}|^2 + \frac{1}{\omega_i^2} |\dot{\alpha}_{lm}|^2 \right\} \quad (12)$$

mit der Abkürzung:

$$\omega_i^2 = \frac{2\gamma (l-1)l(l+1)(l+2)}{R_0^3 \left\{ (l+1)\rho + l \cdot \sigma + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon}{R_0} [(l+1)\tau_i + l\tau_a] \right\}}. \quad (13'')$$

⁵⁾ Siehe Seite 256.

Aus dem Energiesatz folgt für die einzelnen, durch l und m charakterisierten Amplituden

$$\alpha_{lm} = a_{lm} \cos \omega_l t. \quad (14)$$

Das bedeutet die Unabhängigkeit der einzelnen Schwingungen, deren Frequenz allein von dem Parameter l abhängt, während sie sich hinsichtlich der Energie durch den Parameter m unterscheiden:

$$E_{lm} = \frac{2\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} 2\gamma (l-1)(l+2) a_{lm}^2. \quad (15)$$

Es soll nun noch die Übereinstimmung der Frequenzformel (13'') mit der von Flügge für den Fall des im Vakuum schwingenden Tropfens angegebenen gezeigt werden. Der gesamte Innenraum sei also von homogener Materie erfüllt, der Außenraum sei leer. Das bedeutet für die Konstanten: $\tau_i = \rho$, $\sigma = \tau_a = 0$. Ferner wird 2γ durch γ ersetzt, da nur noch eine einzige Oberfläche existiert. Damit lautet die Formel:

$$\omega_l^2 = \frac{\gamma (l-1) \cdot l \cdot (l+2)}{\rho R_0^3 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\epsilon}{R_0}\right)}.$$

Sie unterscheidet sich von der erwarteten durch den zusätzlichen zweiten Summanden im Nenner, jedoch ist dieser Unterschied nur ein scheinbarer, wie eine Betrachtung der während der Ableitung gemachten Vernachlässigungen zeigt. Auf S. 255 wurde behauptet, die Integration über die Gasfüllung des Innenraumes erstreckte sich praktisch von 0 bis zur Stelle R_0 , während die genaue obere Grenze $R_0 - \frac{1}{2}\epsilon$ war. Somit hätte streng im Nenner der Frequenzformel an Stelle von ρR_0^3 die Größe $\rho \left(R_0 - \frac{1}{2}\epsilon\right)^3 = \rho R_0^3 \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\epsilon}{R_0} \pm \dots\right)$ auftreten müssen, jedoch war schon das in ϵ lineare Glied zu vernachlässigen. Bei seiner Berücksichtigung hebt es sich mit dem erwähnten Summanden auf, und unsere Frequenzformel stimmt exakt mit der Flüggeschen überein:

$$\omega_l^2 = \frac{\gamma l(l-1)(l+2)}{\rho R_0^3}. \quad (13')$$

Schwingen Seifenblasen oder Tropfen nun mit der Frequenz ω_l , so wird die räumliche Abhängigkeit ihrer Amplitude durch die „symmetrischen Kugelfunktionen“ $\sin m\varphi P_l^m(\cos \vartheta)$ bzw. $\cos m\varphi P_l^m(\cos \vartheta)$ gegeben. Die Grundschiwingung wird mit $l=2$ dargestellt, für $l=0, 1$ wird $\omega_l=0$, d. h. es existiert keine Schwingung dieser Art, die das Volumen ungeändert läßt. Allgemein bezeichnet l die gesamte Anzahl der vorhandenen Knotenlinien, m dagegen den davon in Meridianrichtung entfallenden Anteil.

Damit wäre das Problem der reibungsfrei schwingenden Tropfen und Blasen gelöst. Da beide aber in der später benutzten Versuchsanordnung elektrische Oberflächenladungen tragen, ist eine weitere Betrachtung erforderlich.

§ 2. Der Einfluß der elektrischen Ladung

Hier treten nun Coulombsche Abstoßungskräfte auf, die der Oberflächenspannung entgegenwirken. Ihre Größe pro Flächenelement der Kugel beträgt:

$$2\pi\sigma^2 = \frac{Q^2}{8\pi R_0^4} = \frac{U^2}{8\pi R_0^2}$$

(Q = Gesamtladung, U = Spannung). Die Richtung weist radial nach außen, während der von der Oberflächenspannung herrührende Anteil nach dem Zentrum der Kugel hin gerichtet ist. Beide zusammen bewirken einen Überdruck im Kugellinnern von der Größe:

$$\frac{2\gamma}{R_0} - \frac{U^2}{8\pi R_0^3} = \frac{2}{R_0} \left(\gamma - \frac{U^2}{16\pi R_0} \right),$$

woraus formal eine scheinbar verringerte Oberflächenspannung γ_e folgt:

$$\gamma_e = \gamma - \frac{U^2}{16\pi R_0}. \quad (16)$$

Bei der Seifenblase tritt wegen der doppelten Oberfläche an Stelle von 16 im Nenner des zweiten Summanden der Faktor 32.

Die zu einer infinitesimalen Deformation notwendige Energie beträgt $dE = \gamma_e dF$ und dieser Betrag verschwindet für den Wert $\gamma_e = 0$. Bei den entsprechenden Spannungen zersprüht ein Tropfen oder platzt eine Seifenblase aus elektrischen Gründen. Für einen Radius von 3 cm und eine Oberflächenspannung der Seife von 28,5 dyn/cm liegt diese kritische Spannung bei

$$U = \sqrt{32 \cdot 28,5 \cdot 3 \cdot \pi} \text{ est. E. } \approx 28000 \text{ Volt.}$$

Ändert sich die Spannung periodisch mit der Zeit, so ist der zeitliche Mittelwert des Quadrates der Spannung in die Formel für γ_e einzusetzen. In der Frequenzformel (13'') tritt nun auch γ_e an die Stelle von γ . Dabei ist zu beachten, daß γ_e streng nur für die Kugel gilt. Da sich die Ladungsdichte stark mit der Krümmung ändert, müssen die Amplituden der Schwingung, die schon während der Ableitung für die ungeladene Kugel als klein gegenüber dem Radius angenommen wurden, auch aus diesem Grund jener Forderung genügen. Wird U in Kilovolt gemessen, so werden:

$$\gamma_e(\text{Tropfen}) = \gamma - \frac{0,22}{R_0} U_{\text{eff}}^2 \text{ und } \gamma_e(\text{Seifenblase}) = \gamma - \frac{0,11}{R_0} U_{\text{eff}}^2.$$

Die vollständige Frequenzformel für die geladene Seifenblase lautet damit:

$$\omega_i^2 = \frac{2 \left(\gamma - \frac{0,11}{R_0} U_{\text{eff}}^2 \right) (l-1) l (l+1) (l+2)}{R_0^3 \left[(l+1) \varrho + l \sigma + \frac{3}{2} \frac{e}{R_0} [(l+1) \tau_i + l \cdot \tau_a] \right]}. \quad (13)$$

§ 3. Der Einfluß der Zähigkeit auf schwingende Tropfen und Blasen

Bisher wurden unter Vernachlässigung der Zähigkeit die ungedämpften Schwingungen von Flüssigkeitstropfen und Seifenblasen behandelt, im folgenden Abschnitt soll deren Dämpfung unter dem Einfluß der Zähigkeit η mit Hilfe der Dissipationsmethode näherungsweise berechnet werden. Dabei stellt man die als Reibungswärme δQ pro Periode aus der Bewegung ausscheidende Energie fest, deren zeitliches Mittel dem Abfall der Summe von kinetischer und potentieller Energie $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ gleich sein soll. Zur Berechnung der Energien δQ , E_{kin} und E_{pot} wird die bereits bekannte Bewegung des ungedämpften Systems verwandt. Die ursprünglich konstanten Amplituden werden jetzt als Funktion der Zeit betrachtet, ihre Abnahme stellt ein Maß für die Dämpfung dar. Der oben beschriebene Sachverhalt wird ausgedrückt durch die Gleichung

$$\frac{d}{dt} (E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}) = - \frac{\delta Q}{\delta t} = - \bar{w}. \quad (17)$$

\bar{w} ist die im Mittel erzeugte Wärme, wobei sich w darstellt als*)

$$w = \eta \int_V dV \{ \Delta v^2 - 2 (\mathbf{v}, \Delta \mathbf{v}) - (\operatorname{rot} \mathbf{v})^2 - \frac{2}{3} (\operatorname{div} \mathbf{v})^2 \}.$$

Für \mathbf{v} ist hier die ungedämpfte Geschwindigkeit zu setzen. Da wir nur divergenz- sowie rotationsfreie Zustände betrachten, bleibt vom Integranden lediglich der Term Δv^2 übrig. Das Volumenintegral läßt sich mit Hilfe des Gaußschen Satzes umformen in ein Integral über die Kugeloberfläche

$$w = \eta \int_V dV \Delta v^2 = \eta \int_{(r)} dF \frac{\partial v^2}{\partial r} = \eta r^2 \frac{d}{dr} \int d\Omega v^2.$$

Zur Berechnung dieses Integrals benutzt man der Einfachheit halber die bereits bekannte kinetische Energie (10), die dazu als eine Funktion von r aufgefaßt wird. Es gilt nämlich z. B. für den Innenraum:

$$E_{\text{kin}} = \frac{\rho}{2} \int_V dV r^2 = \frac{\rho}{2} \int_r^r dr r^2 \cdot \int d\Omega v^2,$$

woraus folgt:

$$\int d\Omega v^2 = \frac{2}{\rho} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (E_{\text{kin}}).$$

Damit stellt sich der Reibungsverlust dar als:

$$w = \eta r^2 \frac{d}{dr} \int d\Omega v^2 = \frac{2\eta}{\rho} r^2 \frac{d}{dr} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (E_{\text{kin}}) \right\}.$$

Bei der Behandlung des Außenraumes ist lediglich zu beachten, daß wegen der entgegengesetzt gerichteten Flächennormalen die Ableitung $\frac{\partial v^2}{\partial r}$ mit dem negativen Vorzeichen zu nehmen ist. Es ergeben sich nach Ersetzen der Koeffizienten β_{lm} und δ_{lm} durch a_{lm} mit Hilfe der Gleichungen (7) und (14) und Mittelwertbildung als mittlere Reibungsverluste:

$$\text{im Innenraum} \quad \bar{w}_i = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \eta_i \frac{(2l+1)(l-1)}{l} \omega_l^2 a_{lm}^2 R_0,$$

$$\text{im Außenraum} \quad \bar{w}_a = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \eta_a \frac{(2l+1)(l+2)}{l+1} \omega_l^2 a_{lm}^2 R_0.$$

Die Indizes bei η bezeichnen die zugehörigen Dichtewerte. Existiert \bar{w}_i allein, so liegt der Fall des Tropfens vor, für \bar{w}_a allein handelt es sich um eine Gasblase in einer erheblich zäheren Flüssigkeit. Zur Behandlung der Seifenblase ordnet man wieder die Seifenhaut formal je zur Hälfte dem Innen- und Außenraum zu. Ihre mittleren Reibungsverluste sind:

$$\bar{w}_i = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{(2l+1)(l-1)}{l} \omega_l^2 a_{lm}^2 \frac{1}{2} \varepsilon \eta_i,$$

$$\bar{w}_a = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{(2l+1)(l+2)}{l+1} \omega_l^2 a_{lm}^2 \frac{1}{2} \varepsilon \eta_a.$$

Die Summe aus kinetischer und potentieller Energie für einen durch l und m gekennzeichneten Schwingungszustand einer Seifenblase liefert die Gl. (15), in der 2γ nach der Frequenzformel (13) ersetzt wurde:

$$E_{lm} = \frac{2\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{a_{lm}^2 \omega_l^2}{l(l+1)} \left\{ (l+1) \varrho + l\sigma + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon}{R_0} (2l+1) \tau \right\}.$$

*) Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 4. Auflage, S. 383.

Nach Einsetzen der erhaltenen Werte in die Gleichung (17) und Auflösen derselben nach der zeitlichen Änderung der Amplitude erhält man:

$$\frac{d}{dt} a_{lm} = -a_{lm} \frac{1}{T}.$$

Als Lösung folgt:

$$a_{lm} = a_{lm,0} e^{-\frac{t}{T}}$$

mit der „Dämpfungszeit“ T

$$T = \frac{R_0^2 \left\{ (l+1) \varrho + l \cdot \sigma + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon}{R_0} (2l+1) \tau \right\}}{(2l+1)(l+1)l \left\{ \frac{l-1}{l} \eta_e + \frac{l+2}{l+1} \eta_\sigma + \frac{2l^2+2l-1}{l(l+1)} \eta_\tau + \frac{1}{2} \cdot \frac{\varepsilon}{R_0} \right\}}. \quad (18)$$

Daraus lassen sich die Dämpfungszeiten für den Tropfen ($\sigma = \tau = 0 = \eta_\sigma = \eta_\tau$)

mit
$$T = \frac{\varrho R_0^2}{(2l+1)(l-1)\eta_e}$$

und für die Gasblase in der zähen Flüssigkeit ($\varrho = \tau = 0 = \eta_e = \eta_\tau$)

mit
$$T' = \frac{\sigma R_0^2}{(2l+1)(l+2)\eta_\sigma}$$

angegeben.

Hier interessiert uns aber der Dämpfungseinfluß auf die Frequenz, da mit erzwungenen Schwingungen gearbeitet wird. Ist ω_0 die Kreisfrequenz der ungedämpften Schwingung, so liegt die Resonanzfrequenz der erzwungenen Schwingung für kleine Werte von $\frac{1}{\omega_0 T}$ bei

$$\omega_r = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{(\omega_0 T)^2} \right).$$

Wir bilden nun die für die Frequenzänderung maßgebende Größe $\frac{1}{\omega_0 T}$. Es wird beim Tropfen:

$$\frac{1}{\omega_0 T} = \eta_e (2l+1) \sqrt{\frac{l-1}{\varrho R_0 \gamma l(l+2)}}.$$

Bei Wassertropfen von 10^{-4} cm Radius und $l=3$ ist $\frac{1}{\omega_0 T} \approx 10^{-2}$, d. h. die Frequenz bleibt praktisch unverschoben.

Für die Seifenblase ist

$$\frac{1}{\omega_0 T} = \frac{(2l+1) \sqrt{l(l+1)} \left\{ \frac{l-1}{l} \eta_e + \frac{l+2}{l+1} \eta_\sigma + \frac{2l^2+2l-1}{l(l+1)} \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{R_0} \eta_\tau \right\}}{\sqrt{R_0 \left\{ (l+1) \varrho + l \cdot \sigma + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon}{R_0} (2l+1) \tau \right\} 2\gamma (l-1)(l+2)}}.$$

Das Beispiel einer luftgefüllten Blase mit $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-4}$ cm, $R_0 = 1$ cm, $\tau = 1,15$, $\gamma = 28,5$ dyn/cm, $\eta_\tau = 10$, $l=4$ ergibt

$$\frac{1}{\omega_0 T} \approx 5 \cdot 10^{-2},$$

was ebenfalls keinen nennenswerten Einfluß auf die Frequenz bedeutet. Zu bemerken ist vielleicht noch, daß nach Formel (18) fast die gesamte Dämpfung der Seifenlamelle zugeschrieben werden kann.

II. Experimenteller Teil

§ 1. Versuchsanordnung

Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf den Beobachtungen mit schwingenden Seifenblasen, da sie in guter Näherung Kugelgestalt haben und ihre Frequenzen bei Radien der Größenordnung 1 cm experimentell leicht zugänglich sind. Lediglich im letzten Teil wurden ausschließlich Tropfen verwandt. Daher wird die

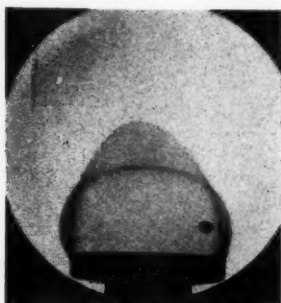


Abb. 1. Seifenblase P_2^1

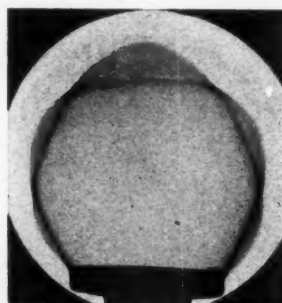


Abb. 2. Seifenblase P_3^0

Gliederung dieses Berichtes zweckmäßig durch Untersuchungen an Seifenblasen bestimmt, wobei die Ergebnisse für schwingende Tropfen in den sich entsprechenden Abschnitten eingefügt werden. Als Seife wurde eine Lösung von Natriumcleat in Glycerin und Wasser mit einer Oberflächenspannung $\gamma = 28,5$ dyn/cm,

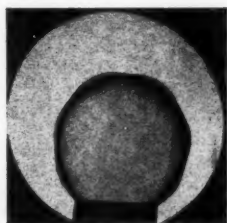


Abb. 3. Seifenblase P_4^1

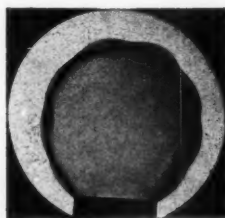


Abb. 4. Seifenblase P_5^1

gemessen durch den Druck in Seifenblasen, benutzt. Die Blasen selbst wurden auf Metalltellern erzeugt, auf deren Rändern sie aufsaßen, ihr Radius konnte während des Versuches, falls erforderlich, durch Verändern des Gasinhaltes mit Hilfe einer Bohrung in der Tellermitte variiert werden. Die Teller waren isoliert und in genügender Entfernung von der Umgebung aufgestellt, um bei elektrischer Aufladung möglichst die Verhältnisse eines Kugelkondensators mit „unendlich ferner“ Umgebung zu haben. Das Bild der Seifenblase wurde etwa zehnfach vergrößert auf einen Schirm projiziert, auf dem ihr Verhalten während der Schwingung

beobachtet werden konnte. Ferner ließ sich der Radius durch Vergleich mit dem ebenfalls im Bild erscheinenden Metallteller von bekanntem Durchmesser auf etwa 10^{-2} cm genau messen sowie die Lage der Knotenlinien feststellen. Im Strahlengang der Projektion befand sich eine rotierende Scheibe mit Schlitzen als Stroboskop zur Messung der Kugelfrequenzen. Die Tropfen wurden ähnlich behandelt und unterlagen den gleichen speziellen Versuchsbedingungen wie die Seifenblasen. An die Stelle des Tellers trat bei ihnen ein aufrecht stehendes Nickelröhrchen, aus dem heraus die Flüssigkeit mit Hilfe einer Schraube in der gewünschten Menge gedrückt wurde, die auf dem Ende des Röhrchens als Tropfen liegen blieb. Sein Radius wurde ebenfalls in der Projektion gemessen, nachdem durch Anlegen einer Gleichspannung der von der Schwerkraft deformierte Tropfen bis zur Kugelgestalt aufgerichtet war. Wegen der Kleinheit der Tropfen waren bis zu vierzigfache Vergrößerungen notwendig. Die elektrische Anlage (Abb. 5) hatte den Zweck, eine

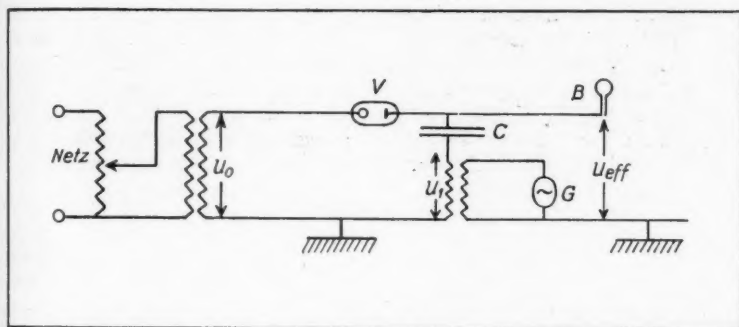


Abb. 5. V = Glühventil, C = Kondensator, G = Generator, B = Seifenblase

variable Gleichspannung zu liefern, die von Wechselspannung veränderlicher Frequenz und Amplitude überlagert wurde, beide von Größen bis zu 15kV. Damit wurden Tropfen und Seifenblasen in ihren Resonanzfrequenzen erregt. Bei ideal isoliertem Kondensator C war die erzielte Spannung:

$$U = U_0 + U_1 (1 + \cos \omega t).$$

U_0 und U_1 sind die beiden Scheitelspannungen der Transformatoren, sie wurden auf deren Primärseiten unter Beachtung des Übersetzungsverhältnisses gemessen. Den Effektivwert der Hochspannung an der Kugel lieferte ein statisches Voltmeter. Die Frequenzen der Wechselspannung wurden mit einem Tachometer an der Welle des Generators festgestellt.

§ 2. Der Anregungsmechanismus

Die Kraftwirkung auf die Oberfläche einer geladenen Kugel ist dem Quadrat der Ladungsdichte proportional, im vorliegenden Fall also:

$$\begin{aligned} K \sim \sigma^2 \sim U^2 &= \{U_0 + U_1 (1 + \cos \omega t)\}^2 \\ &= (U_0 + U_1)^2 + U_1^2 + 2(U_0 U_1 + U_1^2) \cos \omega t + U_1^2 \cos 2\omega t. \end{aligned} \quad (19)$$

Die zeitlich komstanten Glieder stellen U_{eff}^2 dar, die beiden übrigen zeigen, daß bei einer einzigen Maschinenfrequenz ω zwei Anregungsfrequenzen ω und 2ω auftreten, nur für den Fall $U_0 = -U_1$, d. h. bei gewöhnlicher Wechselspannung bleibt der Term mit 2ω allein übrig. Dieser wurde deshalb auch zum Studium der Reaktion der Kugel auf die anregende Kraft verwandt. Um von den in merklicher Intensität vorhandenen Oberwellen der Maschine unabhängig zu sein, wurde Netzwechselspannung (50 Hz) benutzt. Die Messung der Kugelfrequenzen erfolgte stroboskopisch. Dabei zeigte sich, daß zwei Anregungsmöglichkeiten existieren, da die Kugel sowohl mit 100 als auch mit 50 Hz schwingen konnte. Die Erklärung der ersten Erscheinung ist nach (19) fast selbstverständlich. Erfahren nämlich Teile der Oberfläche durch Unsymmetrien des Feldes eine stärkere Kraftwirkung als ihre Nachbarn, so folgen sie dieser mit der Periode der Kraft. Eine solche bevorzugte Stelle ist sicher der obere, dem Teller oder Röhrchen entgegengesetzte Pol der Kugel, wofür auch die aufrichtende Wirkung einer angelegten Gleichspannung spricht. Diese Anregung soll im weiteren Verlauf als von „erster Art“ genannt werden. Die von „zweiter Art“, bei der die Kugelfrequenz die Hälfte der Kraftfrequenz beträgt, läßt sich folgendermaßen deuten. Die räumlichen Maxima der abstoßenden Kräfte liegen an den Stellen maximaler Ladungsdichte, hier also den Stellen maximaler Krümmung. Hat nun ein Kraftmaximum einen Teil der Oberfläche an einem Bauch nach außen gezogen und die Kugel entsprechend deformiert, so kann das gleiche nach Ablauf einer halben Periode des Wechselstromes vom nächsten Maximum der Kraft an den benachbarten Bäuchen vorgenommen werden. Eine Kugelperiode benötigt also in diesem Fall genau eine Periode des Wechselstromes oder zwei Kraftperioden. Abb. 6 soll die zweite Anregungsart symbolisch darstellen, die Kurven entsprechen der Kugelschwingung, die Pfeile der anregenden Kraft. Folgend eine Übersicht für den allgemeinen Anregungsfall ($U_0 \neq -U_1$). Sie gibt die bei einer Wechselspannungsfrequenz ω möglichen Kugelfrequenzen, die Art ihrer Anregung, sowie die Größe der erregenden Kraft an. Letztere ist allerdings nur bis auf einen gemeinsamen Faktor bestimmt, da sich ihre absolute Größe nicht ermitteln läßt.



Abb. 6. Anregung
zweiter Art

Tabelle 1

Kugel- frequenz	angeregt durch	
	erste Art	zweite Art
	mit Kraftamplituden prop. zu	
1. $\frac{1}{2} \omega$	—	$2 (U_0 U_1 + U_1^2)$
2. ω	$2 (U_0 U_1 + U_1^2)$	$\frac{1}{2} U_1^2$
3. 2ω	$\frac{1}{2} U_1^2$	—

Die angegebenen Proportionalitäten der Kraftamplituden haben nur Gültigkeit beim Vergleich zwischen nach derselben Art angeregten Zuständen. Bei ungleichartig angeregten ist zu beachten, daß die erste Art durchweg um etwa das Doppelte intensiver als die zweite ist, wie sich aus dem Experiment ergibt. In diesem Fall tritt also vor die Angaben der zweiten Spalte der empirische Faktor $\frac{1}{2}$. Für die in Tab. 1 unter 2. angeführte Schwingung, die von beiden Arten gleichzeitig unterhalten wird, ist daher wesentlich nur die erste Art verantwortlich, bei hinreichend hohem U_0 sogar allein deren erster Summand.

§ 3. Die Schwingungszustände der Seifenblasen

Wie die Theorie zeigte, gehören zu einer Kugelfrequenz ω_l verschiedene Schwingungszustände, die sich durch den Parameter m unterscheiden, und es interessiert, welche davon vornehmlich auftreten. Einen ersten Hinweis liefert die Energieformel (15), nach der für gleiche Amplituden mit der Zahl der Meridianknoten m die Energie sehr stark ansteigt. Es werden sich daher mit Vorliebe Zustände mit kleinem m , hauptsächlich solche mit $m = 0$ einstellen, deren räumliche Abhängigkeit den zonalen Kugelfunktionen entspricht (Abb. 1 u. 2). Diese Neigung wird bei der Anregung erster Art noch unterstützt durch die bereits diskutierte bevorzugte Kraftwirkung am oberen Pol, der bei diesen Zuständen allein einen Schwingungsbauch hat. Für die späteren Untersuchungen sind die so erzielten Schwingungen wegen ihrer leichten Erkennbarkeit sehr erwünscht, außerdem liefert ihre Projektion senkrecht zur Achse infolge der Rotationssymmetrie gut meßbare Bilder. Zustände mit $m \neq 0$ (Abb. 3 u. 4) benötigen wesentlich höhere Anregungsspannungen, wodurch sie wegen der damit verbundenen Verzerrung der Kugelgestalt weniger zu Messungen geeignet sind; sie werden bevorzugt durch die zweite Anregungsart erzielt. Ein weiteres Moment für die Auswahl der entstehenden Schwingung ist die Lage des durch den Tellerrand stets zwangsweise festgelegten Breitenkreisknotens. Er unterstützt denjenigen Zustand P_l^m , dessen natürlicher Knoten an die festgelegte Stelle gehört, hat aber um so weniger Einfluß, je höher die von ihm geforderte Energie $E_{l,m}$ ist. Liegen nämlich bei einer hinreichend nahen Frequenz energetisch günstigere Zustände, so werden diese bevorzugt.

Damit wurde das Verhalten der Kugel bei einer einzigen Schwingungsfrequenz ω_l behandelt, es ist aber noch zu beachten, daß nach Formel (19) im allgemeinen zwei Kraftfrequenzen vorliegen, die ihrerseits — (Tab. 1) — drei Schwingungsfrequenzen liefern, mit denen sich die Zahl der möglichen Zustände entsprechend erhöht. Bei dieser reichen Auswahl ist es plausibel, daß die Schwingungsformen hoher Energie, d. h. relativ großer Meridianknotenzahl, nur schwer zu erhalten sind. Diese Schwierigkeiten wachsen noch bedeutend, wenn Oberwellen der Maschine die Schwingungsmöglichkeiten weiter vergrößern.

Nun bleibt noch der Einfluß der Haltevorrichtung der Kugeln, zunächst der des Tellers bei den Seifenblasen, zu erwähnen. Wählt man die Blasengröße so, daß der Tellerrand mit einem Knotenkreis der theoretischen Kugelschwingung übereinstimmt, so könnte man erwarten, daß die übrigen Knoten der Schwingung sich von selbst an den Nullstellen der Funktionen $P_l^m(\cos \vartheta)$ einstellen. Dies tritt jedoch nicht ein, sondern die freien Knoten sind sämtlich in Richtung des Tellers verschoben. Variiert man nun bei Benutzung desselben Tellers die Blasengröße und legt damit den festen Knoten an verschiedene Stellen der Kugel, so ändern auch die freien Knoten ihre Lage. Wird der feste Knoten nach oben verschoben, so wandern damit auch die freien aufwärts und liegen einmal sämtlich annähernd bei den Nullstellen der Polynome $P_l^m(\cos \vartheta)$. Die Ausnahme, die der feste Knoten dagegen macht, zeigt, daß streng keine echten Kugelschwingungen vorliegen. Die Störung in der Nähe des Tellers ist aber verständlich, da durch ihn nicht nur eine Knotenlinie längs des Breitenkreises, sondern eine ganze Knotenfläche festgelegt wird. Im folgenden wird daher die Ordnung der Schwingung, charakterisiert durch den Parameter l , als von den freien, weniger gestörten Knoten bestimmt angenommen. Für die ausschließlich gemessenen Zustände mit $m = 0$

kann man l aus einer graphischen Darstellung der Nullstellen von $P_l(\cos \vartheta)$ in Abhängigkeit von der Lage der freien Knoten ablesen⁷⁾. Dabei treten natürlich auch nichtganzzahlige l auf. Die dazugehörigen Kugelfunktionen lassen sich mit einer Summe von Legendreschen Polynomen darstellen⁸⁾.

$$P_r(\cos \vartheta) = \frac{\sin v\pi}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{1}{v-n} - \frac{1}{v+n+1} \right) P_n(\cos \vartheta)$$

mit $v \neq 0, 1, 2, \dots$ und $0 \leq \vartheta < \pi$.

Danach befindet sich an einem Pol eine Singularität dieser Funktionen, die aber bei

Tabelle 2

	feste Knoten		freie Knoten
	Kugel	Seifenblase	Kugel u. Seifenblase
P_2^0	-0,576	-0,26	+ 0,576
P_3^0	-0,775	-0,67	$\pm 0,0$; + 0,775
P_4^0	-0,860	-0,80	$\pm 0,34$; + 0,86

der Seifenblasenschwingung nicht stört, da der in Frage kommende Pol nicht existiert. Nebstehende Tabelle 2 gibt die Lage der Knoten für ganze l in Werten von $\cos \vartheta$ an. ($\vartheta = 0$: Richtung der Symmetrieachse).

§ 4. Die Prüfung der theoretischen Frequenzformel

Vor Beschreibung der Messungen ist noch eine Bemerkung über die Seifenhaut zu machen. Aus ihren Farben kann man ihre Dicke auf etwa $5 \cdot 10^{-4}$ cm schätzen; sie nimmt durch Abfließen der Seifenlösung vom oberen Pol nach dem Teller hin zu. Der relative Einfluß der Seifenmasse auf die Frequenz wird mit abnehmendem Radius größer, wie auch die späteren Messungen zeigen. Bei Füllung mit Gasen außer Luft ist deren laufende Diffusion durch die Seifenhaut zu berücksichtigen. Wurden die Blasen mit Atemluft erzeugt, so nahm ihr Inhalt während etwa 2 Minuten ab, und die Eigenfrequenz dabei natürlich zu bis der Anteil des CO_2 durch die Wand nach außen gegangen war. Messungen konnten daher erst nach Ablauf dieses Vorganges ausgeführt werden, weil dann die Frequenzen innerhalb der Meßgenauigkeit konstant blieben. Dies spricht sowohl für eine im Mittel vernachlässigbare zeitliche Dickenänderung der Lamelle, als auch für eine mit dem Alter der Blase wesentlich gleichbleibende Oberflächenspannung. Letzteres ist zu erwarten, da es sich wegen der dauernden Deformationen um stets neue Oberflächen handelt, wogegen alte, nicht schwingende Lamellen ihre Oberflächenspannung um etwa 4% erhöhten.

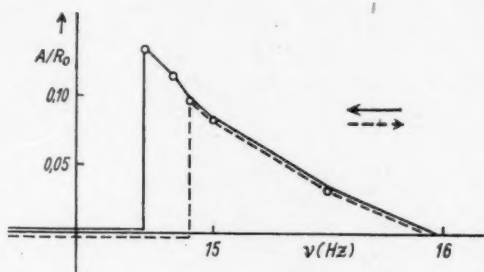
Die Prüfung der theoretischen Frequenzformel (13) erfolgte durch Variation jeweils einer der darin vorkommenden Größen, während die anderen festgehalten wurden. Eine quantitative Übereinstimmung ist von vorneherein nicht zu erwarten, da, wie anfangs festgestellt, keine echten Kugelschwingungen vorliegen. Die Abweichung von diesen läßt sich aber als um so geringer annehmen, je mehr die Zahl der freien Knoten ansteigt, da die Störung durch den Teller vermutlich auf dessen Nachbarschaft, also die Umgebung des festen Knotens beschränkt bleibt. In der Nähe der freien Knoten können sich dagegen weitgehend die Verhältnisse der Vollkugel ausbilden. Zunächst soll aber auf die im theoretischen Teil erwähnte

⁷⁾ Madelung, 4. Aufl. Abb. 13.

⁸⁾ Magnus-Oberhettinger, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik.

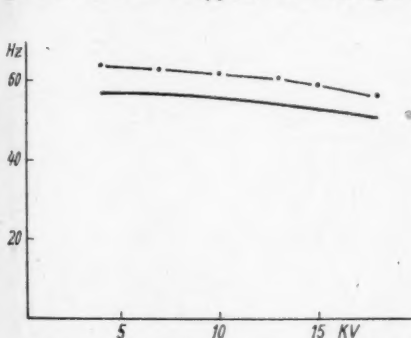
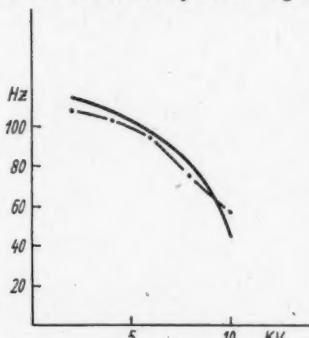
1. Amplitudenabhängigkeit der Eigenfrequenzen

eingegangen werden. Sie ergibt sich aus der Abb. 7, in der die Amplituden als Funktion der erregenden Frequenz angegeben sind, und zwar für die Annäherung von oben und unten an die Resonanzstelle. Außerdem ist sie leicht durch einen weiteren einfachen Versuch nachweisbar: Wählt man nämlich die erregende Frequenz so, daß sie nach Annäherung von unten dicht unterhalb der Resonanzstelle liegt (in Abb. 7 zwischen 14,7 und 14,9 Hz), wo die Blase noch keinerlei Neigung zum Mitschwingen zeigt, und bringt dann in die Nähe des oberen Poles einen Gegenstand, der das Feld an dieser Stelle verstärkt, so beginnt die Blase sofort mit großen Amplituden zu schwingen. Sie bleibt in diesem Zustand auch nach der Entfernung des Gegenstandes; die Resonanzfrequenz für die anfangs künstlich vergrößerte Amplitude liegt demnach unterhalb derjenigen für kleine Amplituden. Alle folgenden Messungen werden deshalb mit möglichst kleinen Amplituden durchgeführt, um dem Idealfall näher zu kommen.

Abb. 7. A = Amplitude

2. Spannung

Der Effektivwert der Wechselspannung geht über die Größe γ_e (16) in die Frequenzformel ein. Da γ_e für die Vollkugel abgeleitet wurde, hier jedoch Kugel-

Abb. 8 a. Seifenblase P_3^0 . $R_0 = 1,60$ cmAbb. 8 b. Wassertropfen P_2^0 .
 $R_0 = 0,14$ cm

stümpfe mit anderen elektrischen Ladungsverhältnissen vorliegen, erweist sich der in $\gamma_e = \gamma - \frac{A}{R_0} \cdot U_{\text{eff}}^2$ auftretende Faktor A als zu groß. Er wurde empirisch ermittelt für den Tropfen zu 0,064 (statt 0,22) und für die Seifenblase zu 0,032 (statt 0,11). Die damit errechneten Kurven (—) werden neben den gemessenen (---) in Abb. 8 gezeigt. Beide stimmen qualitativ recht gut überein.

3. Parameter l

Zur Variation des Parameters l bei gleichzeitig festgehaltenem Radius R_0 wurden die Blasen auf verschiedenen Tellern erzeugt, die Größe l war aus den freien Knoten der Schwingung zu ermitteln (§ 3, Ende). Sie wurde in die, eigentlich nur für ganzzahlige l abgeleitete, Frequenzformel (13) eingesetzt, die hier die Rolle einer Interpolationsformel spielt. Abb. 9 zeigt die so erhaltenen Kurven (—) neben den experimentellen (— — —). Um den Parameterwert $l = 4$ zu erhalten, mußte bei der mit drei Knoten schwingenden Seifenblase der Teller soweit nach oben verschoben werden, daß er bereits oberhalb des zweiten Knotens der normalen Kugelschwingung P_2^0 lag. Dieser Zustand kann natürlich besser realisiert werden durch eine mit 4 Knoten schwingende Blase, deren Wert mitangegeben ist und dem theoretischen Kurvenverlauf eher entspricht. Das ist verständlich, da die größere Zahl der freien Knoten bei ihr eine bessere Annäherung an die ideale Kugelschwingung gestattet (§ 4, Einl.).

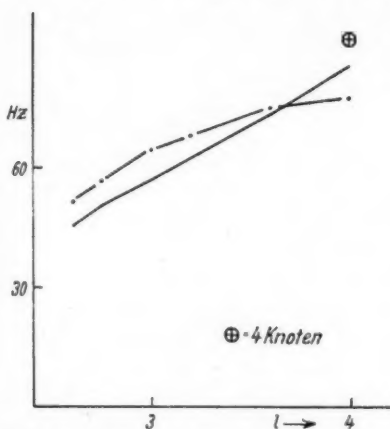


Abb. 9. Seifenblase mit 3 Knoten. $R_0 = 1,60$ cm, \oplus = Wert für Blase mit 4 Knoten

4. Oberflächenspannung

Bei Verwendung von Seife verschiedener Oberflächenspannung änderten sich die Eigenfrequenzen im Sinne der Formel (13). Folgend ein Beispiel (P_2^0 , $R_0 = 1,23$ cm).

Tabelle 3

Oberflächen- spannung (dyn/cm)	Frequenz (Hz)
24,0	49,3
28,5	54,0
33,3	59,0

5. Radius R_0

Wie die Abb. 10 zeigt, ändern sich die Seifenblasenfrequenzen mit dem Radius wie erwartet. Die Dicke der Seifenhaut ist auf $5 \cdot 10^{-4}$ cm geschätzt, eine Kontrolle hierfür bietet das Frequenzverhalten bei abnehmendem Radius, wo die Seifenmasse vergleichbar wird mit der schwingenden Luft und bei falscher Schätzung einen stark verschiedenen Verlauf der theoretischen Kurve verursachen würde. Dieser Schluß ist nicht zwingend, da auch der Reibungseinfluß mit fallenden Werten von R_0 wächst, doch haben die Überlegungen im theoretischen Teil seine Kleinheit ergeben (I, § 3). Abb. 11 gilt für einen schwingenden Wassertropfen.

Bei den zum vorliegenden Abschnitt notwendigen Messungen ist besonders darauf zu achten, daß die Kugeln von verschiedenem Radius die genau gleiche relative Lage des festen Knotens besitzen. Andernfalls würde eine unbeabsichtigte Variation des Parameters l das Ergebnis fälschen.

6. Gasfüllung (Dichte ρ)

Während durch Verwendung immer schwererer Gase zur Füllung der Seifenblase die Frequenz nach der Formel ersichtlich dauernd abnimmt, ist ihrem Anwachsen bei Füllung mit Gasen geringerer Dichte durch die stets mitschwingende

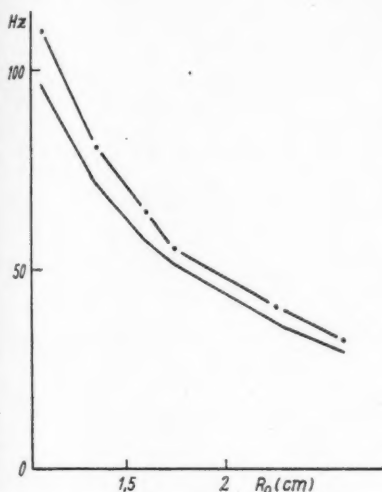


Abb. 10. Seifenblase P_2^0 . exp. (---), theor. (—)

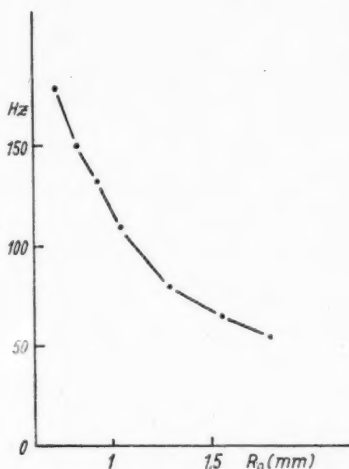


Abb. 11. Wassertropfen P_2^0

Außenluft eine Grenze gesetzt. Von den zur Verfügung stehenden Gasen eignete sich nur der Wasserstoff, da bei ihm die Diffusion durch die Seifenhaut wegen seiner geringen Löslichkeit in der Seife relativ langsam stattfand, so daß die dadurch bedingte Volumenabnahme die Messungen nicht wesentlich beeinträchtigte. Er hat jedoch den Nachteil, durch seinen Auftrieb bereits die in Ruhe befindliche Seifenblase in ellipsoidähnliche Gestalt zu verformen, was die Festlegung einer Größe R_0 problematisch machte. Ein Ausweg fand sich in der Tatsache, daß auch hier die Grundschiwingung einen Wechsel zwischen einem gestreckten und einem abgeplatteten Rotationsellipsoid darstellt, wobei an einer Stelle einmal Kugelgestalt angenommen wird, deren Radius dann für R_0 eingesetzt wurde. Tab. 4 enthält zum Vergleich die Werte einer luftgefüllten neben der Wasserstoffblase, die in der Grundschiwingung mit $l = 1,7$ schwingen.

Damit ist die experimentelle Prüfung der Frequenzformel (13) beendet. Sie ergab bis auf den erheblich abweichenden Spannungseinfluß (§ 4, 1) gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Tabelle 4

R^0 (cm)	Eigenfrequenzen (Hz)	
	Wasserstoff	Luft
1,22	58,5	43,0
1,52	42,0	33,4
1,85	28,6	24,8
2,16	23,5	20,4
2,64	18,7	16,2
2,88	16,4	13,2

§ 5. Experimente zur Bohr-Wheelerschen Kernspaltungstheorie

Bohr und Wheeler haben in ihrer bekannten Arbeit (Phys. Rev. 1939, Bd. 56) die zur Spaltung der Atomkerne notwendigen Energien am Tröpfchenmodell theoretisch festgestellt und gefunden, daß sie von der Größe Z^2/A (Z = Kernladungszahl, A = Atomgewicht) abhängen. Mit dieser nehmen die abstoßenden Coulombschen Kräfte zu, bis sie bei Erreichen eines Wertes von ungefähr 47, der als „kritisch“ bezeichnet wird, den Kern sprengen. Aber auch schon für kleinere Werte ist eine Auflösung des Kerntröpfchens möglich. Wird es nämlich durch Energiezufuhr in der Grundschiwingung ellipsoidähnlich deformiert, so daß die weit-

reichenden elektrischen Kräfte die Rückstellkraft der Oberflächenspannung übertreffen, so kann es sich in der Mitte hantelförmig einschnüren und teilen. Die zu dieser „Spaltung“ benötigte Deformationsenergie muß natürlich um so größer sein, je weiter Z^2/A vom kritischen Wert entfernt liegt. Es war daher von Interesse und ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, die Bohr-Wheelersche Theorie experimentell zu untersuchen, und zwar vor allem für Werte in der Nähe des kritischen, da diese den schweren, der Spaltung relativ leicht zugänglichen Kernen zuzuordnen sind. Bei der Versuchsanordnung entsprach dem Quotienten Z^2/A

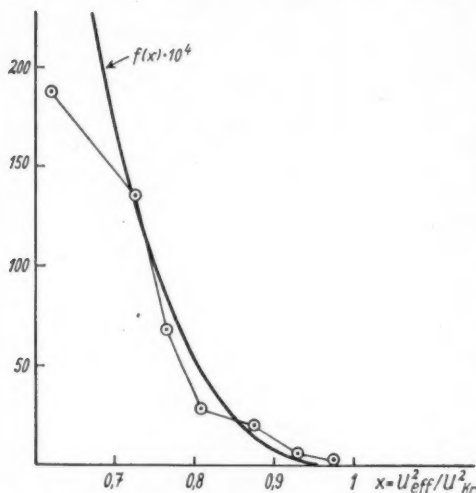


Abb. 12. Spaltungsenergien eines Tröpfchens \circ . Bohr-Wheelersche Kurve (—)

die Größe U_{eff}^2/R_0 . Tropfen desselben Radius wurden unter verschiedenen Spannungen in der Grundschiwingung mit der Resonanzfrequenz erregt und nach laufender Erhöhung der anregenden Kraft durch Steigerung der Wechselspannung U_1 zur Teilung gebracht. U_1 wurde dabei in solch kleinen Schritten verändert, daß der Tropfen praktisch stets im eingeschwungenen Zustand blieb. Beim kritischen Spannungswert U_{kr} zersprang der Tropfen bereits ohne überlagerte Wechselspannung. Um der Vollkugel möglichst nahe zu kommen, wurde der Radius relativ zum tragenden Röhrchen groß gewählt, so daß sich für die Schwingung ein Parameter $l = 1,5$ ergab. In einer Reihe von Versuchen wurde das Minimum der zur Teilung notwendigen Kraft ermittelt, die hier proportional $2(U_0 U_1 + U_1^2)$ war (§ 2). Die damit im eingeschwungenen Zustand bei Resonanz dem Tropfen vermittelte Schwingungsenergie ist ihrerseits dem Quadrat der Kraftamplitude proportional, also der Größe $4(U_0 U_1 + U_1^2)^2$. Sie ist in Abb. 12 als Funktion von $U_{\text{eff}}^2/U_{\text{kr}}^2$ aufgetragen. Gleichzeitig ist die Kurve von Bohr und Wheeler angegeben, die mit $E_f/E_0 = f(x) = 98/135 (1-x)^2 - 11368/34425 (1-x)^4$ das Ver-

hältnis der Spaltungsenergie E_s zur vorhandenen Oberflächenenergie E_o als Funktion von $x = \frac{Z^2/A}{(Z^2/A)_{kr}}$ beschreibt. Es entsprechen sich die abhängigen und unabhängigen Variablen der beiden Kurven, die qualitativ offenbar übereinstimmen. Quantitativ läßt sich dagegen nichts aussagen, da die absolute Größe der anregenden Kraft unbekannt ist (§ 2).

Abschließend danke ich besonders Herrn Prof. Dr. H. Dänzer, Mainz, für die Anregung zu dieser Arbeit und das rege, fördernde Interesse bei ihrer Durchführung und die Überlassung eines Induktors, ferner Herrn Prof. Dr. M. Czerny, Frankfurt, für die bereitwillige Überlassung eines wesentlichen Teils der Versuchsanlage, sowie Herrn Prof. Dr. H. Klumb, Mainz, für die Arbeitsmöglichkeit im Physikalischen Institut der Universität Mainz.

Mainz, Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1950.)

Brechung und Reflexion einer seitlich begrenzten (Licht-) Welle an der ebenen Trennfläche zweier Medien in Nähe des Grenzwinkels der Totalreflexion

Von Kurt Artmann

(Mit 4 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Die zugehörige Wellengleichung wird mittels Superposition ebener Wellen gelöst. Die auftretenden Integrationen brauchen nicht explizit durchgeführt zu werden, weil ihr Ergebnis (vgl. math. Anhang) näherungsweise identisch ist mit der Sommerfeldschen Formel¹⁾ für die Beugung an der Halbebene.

Hiernach besitzt die durchgehende Welle im Gebiet der partiellen Reflexion (Teil A) ähnliche Eigenschaften wie die v. Schmidtsche Flankenwelle²⁾. — Die reflektierte Welle im Gebiet der Totalreflexion bei hoher Reflexionsanzahl N (Versuch von Goos und Hänchen³⁾, Teil B) ergibt sich nicht durch eine reine Versetzung aus einer Welle, die anstatt an der Trennfläche an einem Silberspiegel zurückgeworfen wird, sondern in Nähe des Grenzwinkels tritt eine wesentliche Verzerrung des Intensitätsverlaufs auf. — Sowohl die durchgehende als auch die (sehr oft) totalreflektierte seitlich begrenzte Welle sind in ihrer Gestalt im wesentlichen unabhängig von der speziellen Art, in welcher die Amplitude der seitlich begrenzten Einfallswelle vom geometrischen Schattengebiet zum geometrisch voll beleuchteten Raumteil ansteigt.

1. Problemstellung

Die Vorgänge, die sich bei der Brechung und Reflexion einer seitlich begrenzten (Licht-) Welle an der ebenen Trennfläche zweier Medien abspielen, sind bereits von Picht⁴⁾ und Noether⁵⁾ sowie von Schaefer-Pich⁶⁾, v. Fragstein⁷⁾, Schaefer-v. Fragstein⁸⁾ rechnerisch untersucht worden. Goos und Hänchen⁹⁾ haben die Versetzung ausgemessen, die eine seitlich begrenzte Lichtwelle bei der

¹⁾ A. Sommerfeld, Math. Ann. **47**, 317 (1896).

²⁾ O. v. Schmidt, Physik. Z. **39**, 869 (1938).

³⁾ F. Goos u. H. Hänchen, Ann. Physik (6) **1**, 333 (1947), Ann. Physik (6) **5**, 251 (1949).

⁴⁾ J. Picht, Ann. Physik (5) **3**, 433 (1929).

⁵⁾ F. Noether, Ann. Physik (5) **11**, 141 (1931).

⁶⁾ C. Schaefer u. R. Pich, Ann. Physik (5) **30**, 245 (1937).

⁷⁾ C. v. Fragstein, Ann. Physik (6) **4**, 271 (1949).

⁸⁾ C. Schaefer u. C. v. Fragstein, Ann. Physik (6) **6**, 39 (1949).

⁹⁾ Vgl. Anm. ³⁾.

Totalreflexion erfährt; und der Verfasser^{10) 11)} hat gezeigt, daß diese Seitenversetzung in quantitativer Übereinstimmung mit der Maxwell'schen Theorie steht.

Picht und Noether behandeln den gesamten Problemkreis mehr von der prinzipiellen Seite her und gelangen zu keinerlei Endergebnis, das an der Erfahrung nachgeprüft werden könnte. Da die Ergebnisse der Arbeiten^{6-8) 10) 11)} nur dann Gültigkeit besitzen, wenn der Einfallswinkel nicht zu nahe am Grenzwinkel der Totalreflexion liegt, so soll in dieser Arbeit das Verhalten einer seitlich begrenzten (Licht-) Welle in der Nähe des Grenzwinkels der Totalreflexion untersucht werden, wo sich z. T. wesentlich andere Resultate als in größerer Entfernung vom Grenzwinkel ergeben.

Hierbei wird die durchgehende Welle nur im Bereich der partiellen Reflexion (Teil A) untersucht, während im Bereich der Totalreflexion nur eine Welle betrachtet wird, die eine hohe Anzahl N ($= 133$) von Reflexionen erfahren hat (Versuch von Goos und Hänchen; Teil B). Denn erstens sind nur diese beiden Fälle im Bereich der Lichtoptik von meßtechnischer Bedeutung; und zweitens lassen sich diese beiden Fälle rechnerisch einfach behandeln.

Nach Abschnitt 6 entsteht die N mal totalreflektierte Welle beim Versuch von Goos und Hänchen nicht durch eine reine Versetzung aus einer Welle, die N mal an einem Silberspiegel reflektiert wurde, sondern durch eine mit einer Verzerrung verbundenen Quasiversetzung \bar{x} . Diese besitzt in unmittelbarer Nähe des Grenzwinkels die Größenordnung $N^2 \cdot \lambda$ [vgl. (6,5)], während \bar{x} in größerem Abstand vom Grenzwinkel in den früher¹⁰⁾ berechneten Wert (6,2) für die Versetzung übergeht.

A. Die durchgehende Welle im Bereich der partiellen Reflexion

2. Aufstellung der Integraldarstellung der seitlich begrenzten durchgehenden Welle

a) Bezeichnungen

Sowohl die Ebene, welche das dichtere Medium ($y < 0$, Wellenlänge $\lambda_k = 2\pi/k$, Brechungsindex n_k) vom dünneren Medium ($y > 0$, Wellenlänge $\lambda_g = 2\pi/g$, Brechungsindex n_g ; $n_g/n_k = g/k < 1$) trennt (Abb. 1), als auch die Wellenvorgänge sollen in z -Richtung (\perp Zeichenebene) unendlich ausgedehnt sein. Dann liegt ein ebenes Problem in der (x,y) -Ebene (= Zeichenebene) vor. Im lichtoptischen Fall dürfen die Wellen als skalar vorausgesetzt werden, wenn man unter der skalaren

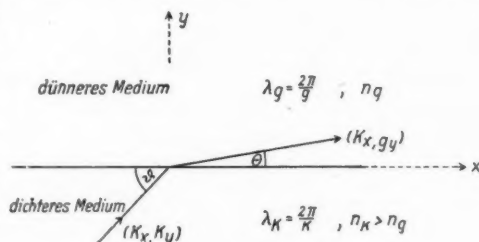


Abb. 1. Bezeichnungswiese

Welle ψ die z -Komponente¹²⁾ der elektrischen oder der magnetischen Feldstärke versteht, je nachdem der elektrische Vektor \mathcal{E} oder der magnetische Vektor \mathcal{H} der linear polarisiert gedachten Einfallswelle parallel zur z -Achse, d. h. in der Trennfläche schwingt.

¹⁰⁾ K. Artmann, Ann. Physik (6) 2, 87 (1948).

¹¹⁾ K. Artmann, Ann. Physik (6) 7, 209 (1950).

¹²⁾ Die z -Achse steht \perp Zeichenebene.

b) Darstellung der seitlich unbegrenzten Wellen

Die zunächst als seitlich unbegrenzt gedachte Einfallswelle im dichteren Medium sei

$$\psi_e = e^{i(k_x x + k_y y)}; \quad y < 0, \quad (2,1)$$

wobei $k_x = k \cdot \cos \vartheta$; $k_y = k \cdot \sin \vartheta$; $k_x^2 + k_y^2 = k^2$.

ϑ bezeichnet den gegen die Trennfläche gemessenen Einfallswinkel im dichteren Medium (Vgl. Abb. 1). Nennt man

$$g_y = \sqrt{g^2 - k^2 + k_y^2} = \sqrt{g^2 - k_x^2} = \sqrt{k^2 \left(\frac{n_g^2}{n_k^2} - 1 \right) + k_y^2} = k \cdot \sqrt{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta_{gr}} \\ \approx k \sqrt{2 \sin \vartheta_{gr} \cos \vartheta_{gr}} \cdot \sqrt{\vartheta - \vartheta_{gr}}, \quad (2,2^{13})$$

wobei ϑ_{gr} der Grenzwinkel der Totalreflexion ist ($\cos \vartheta_{gr} = n_g/n_k < 1$), so lautet die (seitlich unbegrenzte) durchgehende Welle im dünneren Medium nach Fresnel

$$\psi_d = \frac{2 k_y}{k_y + p g_y} \cdot e^{i(k_x x + g_y y)}; \quad y > 0. \quad (2,3)$$

Der in (2,3) auftretende Polarisationsfaktor p ist

$$p = 1, \text{ falls } \mathfrak{E} \parallel \text{Trennfläche}; \quad p = n_k^2/n_g^2 > 1, \text{ falls } \mathfrak{H} \parallel \text{Trennfläche}. \quad (2,4)$$

Die Größe g_y ist im Gebiet der partiellen Reflexion ($\vartheta > \vartheta_{gr}$; Teil A) reell. Bezeichnet Θ den Winkel, den die Fortschrittingsrichtung der durchgehenden Welle mit der Trennfläche bildet, so ist in Nähe des Grenzwinkels ($\Theta = 0$):

$$\Theta \approx \sin \Theta = g_y/g = \frac{k}{g} \sqrt{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta_{gr}} \approx \frac{k}{g} \sqrt{2 \sin \vartheta_{gr} \cos \vartheta_{gr}} \cdot \sqrt{\vartheta - \vartheta_{gr}}. \quad (2,4')$$

In Nähe des Grenzwinkels ist $g_y \ll k_y$, so daß (2,3) sich hier vereinfacht auf

$$\psi_d = 2 \cdot e^{i(k_x x + g_y y)}. \quad (2,5)$$

c) Darstellung der seitlich begrenzten durchgehenden Welle in Integralform

Die seitliche Begrenzung der einfallenden Welle bewirkt eine seitliche Begrenzung der durchgehenden Welle. Diese kann dann wegen (2,5) auf der Trennfläche (d. h. für $y = 0$) in der Form dargestellt werden:

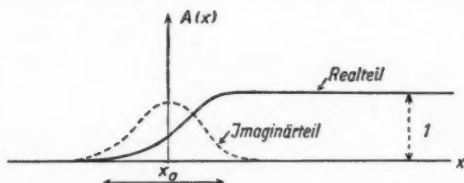


Abb. 2. Qualitativer Verlauf des Amplitudenanstiegs $A(x)$

$$\{\psi_d\}_{y=0} = 2 \cdot A(x) \cdot e^{i k_x x}, \quad (2,6)$$

wobei $A(x)$ eine (komplexe) Funktion ist, die vom Werte 0 im unbeleuchteten Teil der Trennfläche in willkürlicher Weise auf den Wert 1 im voll beleuchteten Teil der Trennfläche ansteigt. Das Gebiet, innerhalb dessen $A(x)$ in der Umgebung der Stelle

$x = 0$ (= geometrisch-optische Schattengrenze) wesentlich ansteigt, der sogenannte „Anstiegsbereich“, soll die Größenordnung x_a besitzen (vgl. Abb. 2).

¹³⁾ Die Beziehung $\sqrt{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta_{gr}} \approx \sqrt{2 \sin \vartheta_{gr} \cos \vartheta_{gr}} \cdot \sqrt{\vartheta - \vartheta_{gr}}$ gilt, weil hier und im folgenden stets $\vartheta \approx \vartheta_{gr}$ vorausgesetzt ist.

Die seitlich begrenzte durchgehende Welle ist dann diejenige Lösung der Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \psi_d}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_d}{\partial y^2} + g^2 \psi_d = 0; \quad y > 0; \quad (2,7)$$

mit den Eigenschaften a) im Gebiet $y > 0$ nur auslaufende Wellen zu enthalten, b) auf der Trennfläche den Wert (2,6) zu besitzen. Diese Lösung läßt sich ersichtlich in der folgenden Integralform darstellen:

$$\psi_d = \frac{1}{\pi} \cdot \int \int \frac{e^{i(k_x - k'_x)x'}}{i(k'_x - k_x)} \cdot e^{i(k'_x x + \sqrt{g^2 - k'^2_x} y)} \cdot \frac{dA(x')}{dx'} \cdot dk'_x \cdot dx'; \quad y > 0. \quad (2,8)$$

Oder, wenn man $k'_x - k_x = \gamma$ setzt, in der Form:

$$\psi_d = \frac{1}{\pi} e^{ik_x x} \cdot \int \int \frac{e^{i[\gamma(x-x') + \sqrt{g^2 - (k_x + \gamma)^2} y]}}{i\gamma} \cdot \frac{dA(x')}{dx'} d\gamma \cdot dx'; \quad y > 0. \quad (2,9)$$

Die Integration über dx' ist von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken. Die Integration über $d\gamma$ ist in einer komplexen γ -Ebene über einen Weg W auszuführen, der aus der reellen Achse besteht, wobei die Stelle $\gamma = 0$ durch einen kleinen Halbkreis auszuschließen ist, der in die untere Halbebene hereinragt.

d) Nachweis, daß (2,8) bzw. (2,9) die gesuchte Lösung ist

Da (2,8) ersichtlich die Superposition ebener Wellen $e^{i(k'_x x + \sqrt{g^2 - k'^2_x} y)}$ der gleichen Wellenlänge $\lambda_g = 2\pi/g$ darstellt, so befriedigt (2,8) die Gl. (2,7). Da vor der Wurzel das positive Vorzeichen steht, so handelt es sich im Gebiet $y > 0$ um auslaufende Wellen. Setzt man schließlich in (2,9) $y = 0$, so kommt

$$\{\psi_d\}_{y=0} = \frac{1}{\pi} e^{ik_x x} \cdot \int \int \frac{e^{i\gamma(x-x')}}{i\gamma} \cdot \frac{dA(x')}{dx'} d\gamma dx'.$$

Da $\int_W \frac{1}{\gamma} e^{i\gamma(x-x')} d\gamma = 0$ oder $2\pi i$, je nachdem x' größer oder kleiner x ist, so läßt sich die Integration $d\gamma$ sofort ausführen und ergibt wegen $A(-\infty) = 0$ (vgl.

Abb. 2) den Wert $\{\psi_d\}_{y=0} = 2 e^{ik_x x} \cdot \int_{-\infty}^x \frac{dA(x')}{dx'} dx' = 2 A(x) e^{ik_x x}$, so daß die Funktion (2,8) tatsächlich für $y = 0$ den willkürlich vorgegebenen Wert (2,6) annimmt, wie zu verlangen.

3. Auswertung der Integraldarstellung (2,8)

a) Ausführung der Integration über $d\gamma$

Man führe in (2,9) zunächst die Integration über $d\gamma$ aus. Dann kommt

$$\psi_d = 2 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} F(x - x', y) \cdot e^{ik_x x'} \cdot \frac{dA(x')}{dx'} dx', \quad (3,1)$$

wobei

$$F(x - x', y) = \frac{1}{2\pi} \cdot e^{ik_x(x-x')} \cdot \int_W \frac{e^{i[\gamma(x-x') + \sqrt{g^2 - (k_x + \gamma)^2} y]}}{i\gamma} d\gamma. \quad (3,2)$$

Falls $k_x^2 \approx g^2$ ist, d. h. nach (2,2) falls $\partial \approx \partial_{gr}$, läßt sich die $\sqrt{g^2 - (k_x + \gamma)^2}$ in (3,2) nach Potenzen von γ entwickeln. Wegen des Nenners $i\gamma$ liefern zur Inte-

gration (3,2) nur die kleinen γ -Werte einen wesentlichen Beitrag. Bricht man deshalb die Potenzreihenentwicklung mit dem quadratischen Gliede in γ ab, so gelangt man bei der Berechnung von (3,2) zur Näherungsmethode der in Anm. 10 der S. 271 zitierten Arbeit, deren Ergebnisse im Falle $\vartheta \approx \vartheta_{gr}$ ungültig werden.

In diesem hier vorliegenden Falle $\vartheta \approx \vartheta_{gr}$ muß die $\sqrt{g^2 - (k_x + \gamma)^2}$ in (3,2) unverändert stehen bleiben. Damit die Integration (3,2) dann ein einfach übersehbares Ergebnis liefert, ist das Integral (3,2) im mathematischen Anhang nur im Falle

$$g \cdot \sqrt{\xi^2 + y^2} \gtrsim 10$$

ausgewertet worden. Hierbei ist ξ eine Abkürzung für

$$\xi = x - x'. \quad (3,3)$$

Es ergibt sich dort

$$F(\xi, y) = e^{i(k_x \xi + g_y y)} \cdot \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \cdot \int_{-\infty}^{\sigma} e^{-i\pi v^2/2} dv + e^{i(k_x \xi - g_y y)} \cdot \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \cdot \int_{-\infty}^{\sigma'} e^{-i\pi v^2/2} dv \quad (3,4)$$

für $\xi > 0$,

wobei

$$\sigma = \sqrt{\frac{g\pi}{4\xi}} (\Theta \xi - y) \quad \sigma' = -\sqrt{\frac{g\pi}{4\xi}} (\Theta \xi + y),$$

während

$$F(\xi, y) \approx 0 \text{ für } \xi < 0.$$

Wie zum Schluß des Abschnitts 3 gezeigt wird, ist die einschränkende Bedingung $g \sqrt{\xi^2 + y^2} \gtrsim 10$ ohne Einfluß auf unsere späteren Ergebnisse.

b) Diskussion des Ausdrucks (3,4)

Stellt man sich vorübergehend vor, daß der Punkt $0(\xi = 0, y = 0)$ der Schnittpunkt der geometrisch-optischen Schattengrenze der Einfallswelle mit der Trennfläche ist (vgl. Abb. 3), so ist $y = \Theta \xi$ die geometrisch-optische Schattengrenze der durchgehenden Welle. $y = -\Theta \xi$ ist ihr an der Trennebene $y = 0$ entstandenes Spiegelbild. Da ein Fresnelsches Integral $\frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\sigma} e^{-i\pi v^2/2} dv$ im Gebiet $\sqrt{\pi} \gtrsim \sigma \gtrsim -\sqrt{\pi}$ vom Wert 1 auf 0 abklingt, so sind die ungefähren Grenzen dieses Abklingbereichs:

$$y - \Theta \xi = \pm \sqrt{\frac{4\xi}{g}} \quad \text{für das erste Integral (3,4);} \quad (3,7)$$

$$y + \Theta \xi = \pm \sqrt{\frac{4\xi}{g}} \quad \text{für das zweite Integral (3,4).} \quad (3,7')$$

Das ist jeweils eine Parabel mit der geom.-opt. Schattengrenze bzw. deren Spiegelbild als Achse, $\xi = y = 0$ als Scheitel und $1/g$ als Halbparameter¹⁴⁾. Unterhalb dieser Grenzparabeln ist der Wert der zugehörigen Fresnelschen Integrale ≈ 1 , und oberhalb ≈ 0 (vgl. Abb. 3).

¹⁴⁾ Man erkennt dies sofort, wenn man in der geom.-opt. Schattengrenze die Koordinate u einführt, und senkrecht dazu die Koordinate w . Wegen $\Theta < 1$ geht dann (3,7) über in die Parabelgleichung $w = \pm \sqrt{4u/g}$. Entsprechend ist mit (3,7') zu verfahren.

Speziell hat $|F(\xi, y)|$ in dem in Abb. 3 punktiert gezeichnetem Gebiet \mathcal{Q} , das unterhalb der Parabel (3,7) und oberhalb der Parabel (3,7') liegt, den Wert ≈ 1 . — Die einschränkende Bedingung $g\sqrt{\xi^2 + y^2} \gtrsim 10$ besagt, daß die Darstellung (3,4) ungültig wird in Entfernungen $\lesssim 3\lambda$ vom Schnittpunkt 0 der geometrisch optischen Schattengrenze mit der Trennfläche.

Da $\theta \ll 1$ ist, so ändert sich ersichtlich die Lage der Grenzparabeln an irgend-einer Stelle ξ nur wenig, wenn der Parabelscheitel 0 um eine Strecke $\lesssim \frac{1}{2}\xi$ in $\pm x$ -Richtung verschoben wird. Da die Parabeln (3,7), (3,7') den Funktionsverlauf (3,4) im wesentlichen charakterisieren, so bedeutet dies, daß sich $F(\xi, y) \cdot e^{-ik_2\xi}$

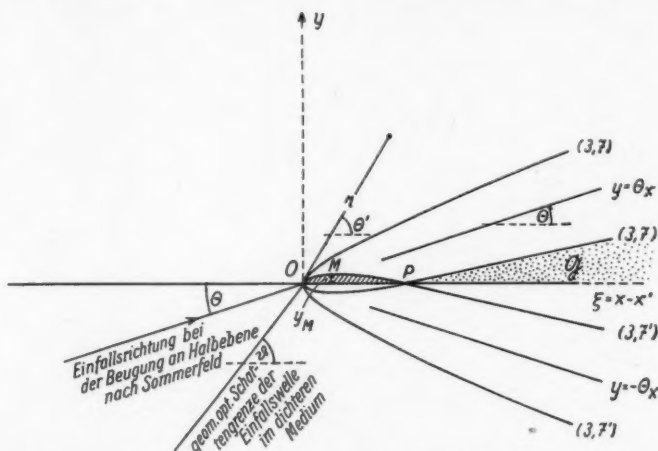


Abb. 3. Erläuterung des Verhaltens der Funktion (3,4). Die Ziffern (3,7) bzw. (3,7') kennzeichnen die Parabeln (3,7), (3,7'). Bei Anwendung der Sommerfeldschen Formel (3,4) auf die durchgehende Welle im dünneren Medium hat man sich auf das Gebiet $y > 0$ zu beschränken. Hier ist die Flankenwelle nur im schraffierten Gebiet wesentlich $\neq 0$. Im punktierten Gebiet \mathcal{Q} besitzt der Absolutbetrag der Funktion (3,4) den Wert ≈ 1

nur wenig ändert wenn $\xi \rightarrow \xi + \tilde{\xi}$, $|\tilde{\xi}| \lesssim \frac{1}{2}\xi$ ersetzt wird. Wegen (3,3) kann dieser Umstand auch folgendermaßen formuliert werden:

$$F(x - x', y) \cdot e^{ik_2 x'} \approx F(x, y) \approx \text{unabhängig von } x', \quad (3,8)$$

falls $|x| \gtrsim 3|x'|$.

Und diese (näherungsweise) Unabhängigkeit von x' ist um so besser gewahrt, je größer das Verhältnis x/x' ist.

c) Berechnung des Wellenfeldes (3,1) der ins dünnere Medium durchgegangenen Welle

Bei dieser Berechnung beschränken wir uns auf Raumpunkte, deren

$$|x| \gtrsim 3x_0; \quad (3,9)$$

d. h. wir schließen bei allen folgenden Betrachtungen einen Bereich aus, der in x -Richtung gemessen die Breite $3x_a$ vom Schnittpunkt der geometrisch-optischen Schattengrenze mit der Trennfläche besitzt.

Wegen (3,8) kann dann die Funktion $F(x-x', y) \cdot e^{ik_z x'}$ innerhalb des Anstiegsbereichs $|x'| \lesssim x_a$ von $A(x')$ näherungsweise $= F(x, y)$, d. h. unabhängig von x' angesehen werden. Da $dA(x')/dx'$ nur im Anstiegsbereich $|x'| \lesssim x_a$ wesentlich von 0 verschieden ist, so darf $F(x-x', y) \cdot e^{ik_z x'}$ bei der Integration (3,1) als Konstante $F(x, y)$ vor das Integral gezogen werden, so daß

$$\psi_d = 2F(x, y) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dA(x')}{dx'} dx' = 2F(x, y)^{15).} \quad (3,10)$$

Hierbei ist benutzt, daß $A(-\infty) = 0$, $A(\infty) = 1$. Oder wenn man den Wert (3,4) für $F(x, y)$ einsetzt;

$$\psi_d = e^{i(k_z x + g_y y)} \cdot \sqrt{2} e^{i\pi/4} \int_{-\infty}^{\sigma} e^{-i\pi v^2/2} dv + e^{i(k_z x - g_y y)} \cdot \sqrt{2} e^{i\pi/4} \int_{-\infty}^{\sigma'} e^{-i\pi v^2/2} dv$$

$x > 0,$

wobei

$$\sigma = \sqrt{\frac{g\pi}{4x}} (\Theta x - y) \quad \sigma' = -\sqrt{\frac{g\pi}{4x}} (\Theta x + y),$$

während

$$\psi_d \approx 0 \text{ für } x < 0. \quad (3,11)$$

Im Gebiet $|x| \gtrsim 3x_a$ ist die Amplitude ψ_d der durchgehenden Welle in unserer Näherung demnach unabhängig von der willkürlichen Wahl des Amplitudenanstiegs $A(x)$. Da auch der Polarisationsfaktor p [vgl. (2,4)] in (3,11) nicht auftritt, so ist ψ_d ebenfalls unabhängig vom Polarisationszustand der auffallenden Lichtwelle.

Da die Darstellung (3,4) für $F(\xi, y)$ nur für $g \cdot \sqrt{\xi^2 + y^2} \gtrsim 10$ galt, so ist (3,11) nur dann gültig, wenn der Bereich $g \sqrt{\xi^2 + y^2} \lesssim 10$ zur Integration (3,1) keinen Beitrag liefert, d. h. wenn die Bedingung $g \sqrt{(x-x')^2 + y^2} \lesssim 10$ nicht für $|x'| \lesssim x_a$ erfüllt werden kann. Wegen (3,9) besitzt (3,11) deshalb nur im Falle $g x_a \gtrsim 3$ Gültigkeit. Diese Bedingung ist im Bereich der Lichtoptik in allen praktischen Fällen sicher erfüllt.

4. Diskussion der Endformel (3,11) für die Durchgangswelle

a) Bedingung für das Auftreten der Flankenwelle im Gültigkeitsbereich (3,9)

Das wesentliche Merkmal der Formel (3,11) ist der zweite Term, dessen Existenz auf den ersten Blick überraschend erscheint, weil er dem Spiegelbild der geometrisch-optischen Schattengrenze zugeordnet ist. Nach (3,7') ist dieser Term in dem in Abb. 3 schraffierten Randgebiet wesentlich $\neq 0$. Wir bezeichnen die zugehörige Welle daher als Flankenwelle.

¹⁵⁾ Hierbei denken wir uns die Möglichkeit mit umfaßt, daß $dA(x')/dx'$ außerhalb des Anstiegsbereichs zwar nicht ≈ 0 , sondern rasch oszilliert, weil rasche Oszillationen zur Integration (3,1) ebenfalls keinen wesentlichen Beitrag liefern.

Ihre zugeordnete Grenzparabel (3,7') schneidet die Trennfläche $y = 0$ im Punkte P mit der Abszisse

$$x_P = \frac{4}{g \Theta^2}. \quad (4,1)$$

P liegt demnach im Gültigkeitsbereich (3,9) der Formel (3,11), falls

$$\Theta \leq \sqrt{\frac{4}{3 g x_a}}; \quad (4,2)$$

d. h. nach (2,4'), falls der Einfallswinkel ϑ im dichteren Medium der Bedingung

$$\vartheta - \vartheta_{gr} \leq \frac{1}{g x_a} \quad (4,3)$$

genügt. Demnach besitzt die Flankenwelle im Gültigkeitsbereich (3,9) wesentlich Intensität, falls (4,2) bzw. (4,3) erfüllt ist. Damit dieser Bereich des Winkels Θ bzw. ϑ möglichst groß ist, muß der Anstiegsbereich x_a möglichst klein sein. Experimentell wäre dies dadurch zu realisieren, daß die Blende, an welcher die seitlich begrenzte Einfallswelle durch Beugung aus einer seitlich unbegrenzten Einfallswelle (2,1) entsteht, möglichst nahe der Trennfläche liegt. In konkreten licht-optischen Fällen wird x_a die Größenordnung 1 mm und $g = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ besitzen. Mit diesem speziellen numerischen Wert nehmen (4,2), (4,3) die Gestalt an: $\Theta \leq 10^{-2}$, bzw. $\vartheta - \vartheta_{gr} \leq 10^{-4}$.

b) Zusammenhang mit der v. Schmidtschen Kopfwelle

Die folgende Überlegung soll zeigen, daß das Auftreten der Flankenwelle eine physikalische Notwendigkeit ist: Im Gültigkeitsbereich (3,9) ist der Wert der durchgehenden Welle auf dem beleuchteten Teil [$A(x) = 1$] der Trennfläche $y = 0$ einerseits nach (2,6): $\psi_d \cdot e^{-ik_x x} = 2$, d. h. unabhängig von x . Andererseits besitzt der mit $e^{-ik_x x}$ multiplizierte erste Term von (3,11) auf der Trennfläche $y = 0$ den Wert

$$\{\psi_d\}_{y=0} \cdot e^{-ik_x x} = \sqrt{2} \cdot e^{i\pi/4} \int_{-\infty}^{\bar{\sigma}} e^{-i\pi v^2/2} dv; \quad \bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\pi g x}{4}} \cdot \Theta,$$

der wesentlich von x abhängt. Denn dieser Ausdruck besitzt für $x = \infty$ den Wert 2 und für $x = 0$ den Wert 1. Um die Randbedingung (2,6): $\{\psi_d\}_{y=0} \cdot e^{-ik_x x} = 2$ für $x \gtrsim 3 x_a$ zu erfüllen, muß daher noch ein zweiter Term hinzutreten derartig, daß die Summe beider Terme auf der Trennfläche $y = 0$ den konstanten Wert 2 besitzt. Diese Eigenschaft besitzt nun tatsächlich der 2. Term der rechten Seite von (3,11).

Diese Betrachtungen stimmen in ihren Grundzügen mit jenen Überlegungen überein, die zur Erklärung der v. Schmidtschen Kopf- (bzw. Flanken-) Welle gedient haben¹⁰). Unsere Flankenwelle ist nämlich im wesentlichen identisch mit der v. Schmidtschen Kopfwelle. Der einzige Unterschied besteht darin, daß wir einen stationären (zeitunabhängigen) Wellenvorgang betrachten, während bei v. Schmidt ein abgehackter Wellenzug, d. h. ein zeitabhängiger Wellenvorgang untersucht wird.

¹⁰) O. v. Schmidt, Physik. Z. 39, 869 (1938). Wegen weiterer Literatur betreffend der v. Schmidtschen Kopfwelle sei verwiesen auf: H. Ott, Ann. Physik (5) 41, 443 (1942); Ann. Physik (6) 4, 432 (1949); sowie H. Maecker, Ann. Physik (6) 4, 409 (1949).

c) Der Spezialfall,

daß der Einfallswinkel ϑ gleich dem Grenzwinkel der Totalreflexion ϑ_{gr} ist

Dann ist in (3,11) $\Theta = 0$ zu setzen, so daß die beiden Terme übereinstimmen:

$$\{\psi_d\}_{\Theta=0} = 2\sqrt{2} e^{i\pi/4} \cdot e^{ik_x x} \int_{-\infty}^{\bar{\sigma}} e^{-i\pi v^2/2} dv; \quad \bar{\sigma} = -\sqrt{\frac{g\pi}{4x}} y \quad \text{für } x > x_a \quad (4,4)$$

$$\{\psi_d\}_{\Theta=0} = 0 \quad \text{für } x < -x_a. \quad (4,4')$$

Der Absolutbetrag von (4,4) ist nur im Gebiet $y \lesssim \sqrt{\frac{4x}{g}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\lambda_g \cdot x}$ wesentlich $\neq 0$ und nimmt für $y = 0$ den Wert 2 an. Der Abfall von 2 auf 0 geschieht monoton.

B. Die reflektierte Welle im Gebiet der Totalreflexion bei hoher Anzahl von Reflexionen (Versuch von Goos und Hänchen)

5. Zurückführung auf Teil A

a) Der Zusammenhang zwischen der seitlich unbegrenzten totalreflektierten Welle und der seitlich unbegrenzten durchgehenden Welle im Bereich der partiellen Reflexion

Es bezeichne Φ den Phasensprung, den die seitlich unbegrenzte Einfallswelle (2,1) bei der Totalreflexion an der Trennfläche erfährt; und y sei der Weg, den die total reflektierte Welle seit dem ersten Auftreffen auf die Trennfläche beim Versuch von Goos und Hänchen¹⁷⁾ zurückgelegt hat. Dann lautet die Amplitude der totalreflektierten Welle nach N ($\gg 1$) Reflexionen

$$\psi_r = e^{i(k_x x + k_y y + N\Phi)}. \quad (5,1)$$

Nach Fresnel ist $e^{iN\Phi} = \left(\frac{k_y - p g_y}{k_y + p g_y}\right)^N$. In Nähe des Grenzwinkels ist $g_y \ll k_y$, so daß $e^{iN\Phi} \approx (1 - 2p g_y/k_y)^N \approx e^{-2p N g_y/k_y}$. Somit wird

$$\psi_r = e^{i(k_x x + k_y y + i 2p N g_y/k_y)}. \quad (5,2)$$

Im Bereich der Totalreflexion ($\vartheta < \vartheta_{gr}$), der hier ins Auge gefaßt wird, ist g_y imaginär.

Wir behandeln zunächst nicht den wirklichen Wellenvorgang, sondern denjenigen, bei welchem die Welle sämtliche Phasensprünge $N\Phi$ schon bei der ersten (Total-)Reflexion an der Trennfläche erfahren hat, und betrachten außerdem die totalreflektierte Welle in der Trennebene $y = 0$, d. h. unmittelbar nachdem sie die N Phasensprünge erfahren hat. Nach (5,2) ist dann

$$\{\psi_r\}_{y=0} = e^{i(k_x x + i 2p N g_y/k_y)}. \quad (5,3)$$

Wir vergleichen (5,3) mit einem Ausdruck (5,4), welcher entsteht, wenn die Welle (2,1) unter einem anderen Winkel, d. h. mit Wellenvektor $(\bar{k}_x, \bar{k}_y) \neq (k_x, k_y)$ auf die Trennfläche auffällt. Nach (2,5) ist dann die durchgehende Welle

$$\bar{\psi}_d = 2 \cdot e^{i(\bar{k}_x x + \bar{\sigma}_y y)}. \quad (5,4)$$

Es möge nun der spezielle Fall vorliegen, daß zwischen dem \bar{g}_y von (5,4) und dem g_y von (5,3) die Beziehung besteht:

$$\bar{g}_y = i g_y. \quad (5,5)$$

Bezeichnen ϑ und $\bar{\vartheta}$ die Einfallswinkel der zugehörigen Einfallswellen, so verlangt (5,5) wegen (2,2)

$$\sqrt{\bar{\vartheta} - \vartheta_{gr}} = i \sqrt{\vartheta - \vartheta_{gr}} \rightarrow \bar{\vartheta} + \vartheta = 2 \vartheta_{gr}. \quad (5,5')$$

¹⁷⁾ Vgl. Anm. 3).

D. h. der Einfallswinkel ϑ , der zur reflektierten Welle (5,3) gehört, soll ebensoweit im Gebiet der Totalreflexion liegen, wie der Einfallswinkel $\bar{\vartheta}$, der zur durchgehende Welle (5,4) gehört, im Gebiet der partiellen Reflexion liegt. Aus (5,3), (5,4), (5,5) folgt dann, daß

$$\{\psi_r\}_{y=0} = \frac{1}{2} e^{i(k_x - \bar{k}_x)x} \cdot \bar{\psi}_d, \quad (5,6)$$

sofern die durchgehende Welle $\bar{\psi}_d$ an der Ebene

$$y = \frac{2 N p}{k_x} \approx \frac{2 N p}{k \cdot \sin \vartheta_g}, \quad (5,7)$$

betrachtet wird. Durch (5,7) ist die Amplitude der (N Mal) totalreflektierten Welle ψ_r in der Trennebene $y = 0$ auf die Amplitude der durchgehenden Welle $\bar{\psi}_d$ im Gebiet der partiellen Reflexion in der Ebene $y = 2 N p / k_x$ zurückgeführt.

b) Der Übergang zu den seitlich begrenzten Wellen

geschieht dadurch, daß an die Stelle der einzelnen ebenen Wellen (2,1) bzw. (5,3) bzw. (5,4) ein Spektrum ebener Wellen derselben Wellenlänge tritt, deren Fortschreitungsrichtungen, d. h. deren k_x eng benachbart ist (vgl. etwa die Integraldarstellung (2,8) der durchgehenden Welle). Man hat also die Funktionen (2,1), (5,3), (5,4) über einen kleinen k_x -Bereich zu integrieren. Das Ergebnis dieser Integration ist bis auf den belanglosen konstanten Faktor $e^{i(k_x - \bar{k}_x)x}$ bei der durchgehenden Welle der Ausdruck (3,11).

Nach (5,6), (5,7), (5,5') erhält man den Amplitudenverlauf $\{\psi_r\}_{y=0}$ der N mal totalreflektierten Welle in der Ebene $y = 0$, indem in (3,11) zunächst die Koordinate y durch $2 N p / (k \cdot \sin \vartheta_g)$ ersetzt wird, und außerdem der Einfallswinkel ϑ , von dem ja Θ zufolge (2,2) abhängt, durch $2 \vartheta_g - \vartheta$ ersetzt wird. Drückt man außerdem die in (3,11) auftretenden Größen g, Θ , die sich aufs dünnere Medium bezogen, mittels (2,2) durch die entsprechenden Größen $k (= g \cdot \cos \vartheta_g)$, ϑ aus, die sich aufs dichtere Medium beziehen, so kommt

$$\{\psi_r\}_{y=0} = e^{i(k_x x + \chi)} \cdot \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\sigma} e^{-i\pi v^{3/2}} dv + e^{i(k_x x - \chi)} \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\sigma'} e^{-i\pi v^{3/2}} dv, \quad (5,8)$$

wobei

$$\begin{aligned} \chi &= 2 \sqrt{2} N p \sqrt{\operatorname{ctg} \vartheta_g} \cdot \sqrt{\vartheta_g} - \vartheta \\ \sigma &= \sqrt{\frac{k\pi}{4x} \cos \vartheta_g} \left(\sqrt{2 \operatorname{tg} \vartheta_g} \cdot \sqrt{\vartheta_g} - \vartheta x - \frac{2 N p}{k \cdot \sin \vartheta_g} \right) \\ \sigma' &= -\sqrt{\frac{k\pi}{4x} \cos \vartheta_g} \left(\sqrt{2 \operatorname{tg} \vartheta_g} \cdot \sqrt{\vartheta_g} - \vartheta x + \frac{2 N p}{k \cdot \sin \vartheta_g} \right) \\ &\vartheta > \vartheta_g, \end{aligned} \quad (5,9)$$

$x = 0$ ist nach dem Vorangegangenen die geometrisch-optische Schattengrenze der Einfallswelle bzw. der am Silber reflektierten Welle.

Es muß nachträglich noch berücksichtigt werden, daß die N -mal reflektierte Welle beim Versuch von Goos und Hänchen nicht an der Trennfläche $y = 0$, sondern in der Ebene $y = y_P$ der photographischen Platte beobachtet wird. y_P ist größenordnungsmäßig 20 cm. Sieht man von den unwichtigen Richtungsänderungen bei den Reflexionen ab, so ändert sich die an der Silberschicht

reflektierte Welle ψ_{Silber} , die beim Versuch als Vergleichsmaßstab wirkt, nur insofern, als sich ihr Anstiegsbereich x_a etwas vergrößert, wenn y vom Werte 0 auf $y = y_{\text{Pl}}$ anwächst.

Ersichtlich kann man die Amplitude ψ_r der an der ebenen Trennfläche N -mal reflektierten Welle in der Ebene $y = y_{\text{Pl}}$ rechnerisch dadurch erhalten, daß man die an der Silberschicht reflektierte Welle ψ_{Silber} an der Ebene $y = y_{\text{Pl}}$ den Phasensprung $N\theta$ ausführen läßt. Gegenüber den zu (5,8) führenden Betrachtungen, die für die Trennfläche $y = 0$ galten, hat man dann nur diesen etwas modifizierten Amplitudenverlauf von ψ_{Silber} , dessen Anstiegsbereich etwas vergrößert ist, zugrunde zu legen. Da (3,11) und somit auch (5,8) vom speziellen Amplitudenverlauf unabhängig ist, so gilt (5,8) auch auf der photographischen Platte $y = y_{\text{Pl}}$, sofern (3,9) erfüllt ist. Jetzt ist unter x_a der Anstiegsbereich der an der Silberschicht reflektierten Welle auf der photographischen Platte zu verstehen; und $x = 0$ bedeutet jetzt den Schnittpunkt der geometrisch-optischen Schattengrenze der an der Silberschicht reflektierten Welle mit der photographischen Platte.

6. Diskussion des Intensitätsverlaufs (5,8) für die N -mal totalreflektierte Welle

a) Der Begriff der Quasiversetzung

Nach den Ergebnissen des Abschnitts 4 ist $|\psi_r|^2$ ein Verlauf, der vom Wert 0 für $x = -\infty$ auf den Wert 1 für $x = +\infty$ ansteigt. Da $|\psi_r|^2$ nach Abschnitt 5 unabhängig vom Intensitätsverlauf der an der Silberschicht reflektierten Welle $|\psi_{\text{Silber}}|^2$ ist, so geht $|\psi_r|^2$ sicher nicht durch eine reine Versetzung um eine gewisse Strecke in x -Richtung aus $|\psi_{\text{Silber}}|^2$ hervor, sondern es tritt immer eine Verzerrung mit auf. Der wesentliche Anstieg von $|\psi_r|^2$ liegt ungefähr an der Stelle \bar{x} , an welcher $|\psi_r|^2$ den Wert $1/4$ besitzt. Da der wesentliche Anstieg von $|\psi_{\text{Silber}}|^2$ an der Stelle $x = 0$ liegt, so ist \bar{x} ein ungefähres Maß dafür, um welche Strecke der wesentliche Anstieg beider Funktionen gegeneinander versetzt ist. Deshalb soll \bar{x} als Quasiversetzung bezeichnet werden. Das Attribut „Quasi“ soll darauf hinweisen, daß es sich nicht um eine reine Versetzung handelt. Die einschränkende Bedingung (3,9), unter welcher (5,8) gültig ist kann dann auch so formuliert werden, daß die Quasiversetzung mindestens etwa dreimal so groß sein muß als der Anstiegsbereich x_a der Amplitudenfunktion $A(x)$ der an der Silberschicht (N mal) reflektierten Welle.

b) Die Quasiversetzung als Funktion des Einfallswinkels

Bei der Diskussion von (5,8) vernachlässigen wir zunächst den zweiten Term, d. h. die Flankenwelle. In Abb. 3 wäre dies für alle Raumpunkte erlaubt, die außerhalb der zugehörigen Grenzparabel (3,7') liegen. Da der am höchsten gelegene Parabelpunkt M die Ordinate $y_M = g^{-1} \cdot \theta^{-1}$ besitzt, so wäre die Streichung für alle Raumpunkte $y > y_M = g^{-1} \theta^{-1}$ erlaubt. Setzt man hierin für y den Wert (5,7) ein, so folgt als Bedingung für Fortlassung der Flankenwelle

$$\theta \geq \frac{1}{N} \rightarrow \vartheta_{or} - \theta \geq \frac{1}{N^2}. \quad (6,1)$$

In diesem Falle ist die Quasiversetzung \bar{x} durch die Nullstelle der in (5,9) angegebenen Integrationsgrenze σ des 1. Termes von (5,8) gegeben, so daß

$$\bar{x} = \frac{2Np}{k\sqrt{2\sin^2\vartheta_{or} \cdot \tan\vartheta_{or} \sqrt{\vartheta_{or} - \theta}}}; \quad \vartheta_{or} - \theta \geq \frac{1}{N^2}. \quad (6,2)$$

Da der Polarisationsfaktor p [vgl. (2, 4)] in (6,2) wesentlich eingeht, so hängt die Quasiversetzung wesentlich vom Polarisationszustand der einfallenden Welle ab.

Wegen (3,9) gilt (6,2) zunächst nur für $\bar{x} \gtrsim 3 x_a$, d. h. nach Abb. 4, falls der Einfallswinkel nicht zu weit vom Grenzwinkel entfernt ist. (In der Bezeichnungsweise der Abb. 4 gilt (6,2), falls $|\vartheta - \vartheta_{gr}| \lesssim \tau'$.) Andererseits hatte sich mittels eines anderen Näherungsverfahrens¹⁹⁾ für Einfallswinkel, die weit vom Grenzwinkel entfernt liegen, ebenfalls der Wert (6,2) für die Versetzung ergeben. Hier bedeutete \bar{x} nach der dort entwickelten Theorie allerdings eine reine Versetzung (ohne Verzerrung). Der Gültigkeitsbereich jener Theorie war dort numerisch mit $|\vartheta - \vartheta_{gr}| \gtrsim 0,5$ Winkelgrad bei einer Reflexionsanzahl $N \approx 70$ und einer Wellenzahl $k = 10^6 \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben worden. Durch Einsetzen dieser Zahlenwerte in (6,2) folgt, daß die dortige Theorie im Bereich $\bar{x} \lesssim 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ Gültigkeit besaß.

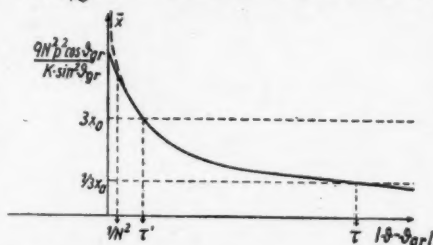


Abb. 4. Die Quasiversetzung \bar{x} als Funktion von $|\vartheta - \vartheta_{gr}|$ (ausgezogene Kurve). Für $|\vartheta - \vartheta_{gr}| > 1/N^2$ stimmt \bar{x} näherungsweise mit (6,2) (gestrichelte Kurve) überein. Die vorliegende Theorie ist für $|\vartheta - \vartheta_{gr}| \lesssim \tau'$ gültig. Die Theorie der Anm. 7 der S. 270 gilt für $|\vartheta - \vartheta_{gr}| \gtrsim \tau$. Im Zwischenbereich $\tau' \lesssim |\vartheta - \vartheta_{gr}| \lesssim \tau$ wurde der Wert (6,2) für die (Quasi-)Versetzung extrapoliert

Andererseits besaß der Anstiegsbereich des dort zugrunde gelegten speziellen (Fresnelschen) Amplitudenanstiegs $A(x)$ den numerischen Wert $x_a \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ ¹⁹⁾. Deshalb kann der numerische Gültigkeitsbereich jener Theorie auch in der Gestalt

$$\bar{x} \lesssim \frac{1}{3} x_a$$

formuliert werden.

Im Winkelbereich $\tau' \lesssim |\vartheta - \vartheta_{gr}| \lesssim \tau$ (vgl. Abb. 4), der zufolge (6,2) zum (Quasi-)Versetzungsbereich $\frac{1}{3} x_a \lesssim \bar{x} \lesssim 3 x_a$ gehört, ist weder die dort entwickelte noch die vorliegende Theorie gültig. Da sich aber nach beiden Theorien der gleiche Wert (6,2) für die (Quasi-)Versetzung im jeweiligen Gültigkeitsbereich ergab, so ist es erlaubt, den Wert (6,2) auf den bisher noch nicht erfaßten Winkelbereich $\tau' \lesssim |\vartheta - \vartheta_{gr}| \lesssim \tau$ zu extrapolieren. Geht man innerhalb dieses Winkelbereichs von großen zu kleinen Winkeln $|\vartheta - \vartheta_{gr}|$ über, so geschieht ein allmählicher Übergang von der reinen Versetzung (ohne Verzerrung) zur Quasiversetzung, die vom speziellen Amplitudenanstieg $A(x)$ unabhängig ist.

¹⁹⁾ Vgl. Anm. 10). Beim Vergleich mit jener Arbeit ist zu beachten, daß dort der Einfallswinkel ϑ gegen die Normale gemessen wurde, während in der vorliegenden Arbeit der Einfallswinkel ϑ gegen die Trennfläche gemessen wird. Außerdem wurde dort die Strahlversetzung D quer zur Strahlrichtung gemessen, während hier die Quasiversetzung \bar{x} in x -Richtung gemessen wird, so daß $\bar{x} = D/\sin \vartheta \approx D/\sin \vartheta_{gr}$.

²⁰⁾ In der dortigen Bezeichnungsweise wäre nämlich der Anstiegsbereich $x_a \approx 2\sqrt{\pi} z_T/k$, wo $z_T \approx 10 \text{ cm}$ der Abstand der beugenden Halbebene von der Trennfläche ist. Mit $k = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ kommt man dann zu dem numerischen Wert $x_a \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$.

Es muß nun noch der in (6,2) ausgeschlossene Winkelbereich $\vartheta_{gr} - \vartheta \lesssim 1/N$ betrachtet werden. Hier darf die Flankenwelle [d. h. der zweite Term von (5,8)] nicht vernachlässigt werden. Um einfache Verhältnisse zu haben, behandeln wir zunächst den Grenzfall $\vartheta = \vartheta_{gr}$ ($g_y = 0$), in welchem nach (5,8), (5,9)

$$\{\psi_r\}_{\vartheta=\vartheta_{gr}} = e^{ik_x x} \cdot e^{i\pi/4} \sqrt{2} \int_{-\infty}^{\sigma} e^{-i\pi v^2/2} dv, \quad (6,3)$$

wobei

$$\sigma = -\sqrt{\frac{k\pi}{4x} \cos \vartheta_{gr}} \cdot \frac{2Np}{k \cdot \sin \vartheta_{gr}}. \quad (6,4)$$

Da als Quasiversetzung \bar{x} derjenige x -Wert definiert wurde, für den $|\psi_r|^2 = 1/4$ ist, und da andererseits das Quadrat der rechten Seite von (6,3) für $\sigma \approx 0,6$ den Absolutbetrag $1/4$ besitzt²⁰⁾, so ergibt sich aus (6,4) (mit $\sigma = 0,6$, $x = \bar{x}$) für die Quasiversetzung

$$\{\bar{x}\}_{\vartheta=\vartheta_{gr}} = \frac{9 \cdot N^2 p^2 \cos \vartheta_{gr}}{k \cdot \sin^2 \vartheta_{gr}}. \quad (6,5)$$

Aus (6,2), (6,5) ergibt sich durch Interpolation die in Abb. 4 aufgezeichnete Abhängigkeit der Quasiversetzung \bar{x} vom Einfallswinkel ϑ . Bemerkenswert ist hieran, daß die Quasiversetzung im Grenzfall $\vartheta = \vartheta_{gr}$ einen endlichen Wert (6,5) besitzt, der nicht wie der Wert (6,2) proportional $p \cdot N$, sondern proportional $p^2 \cdot N^2$ ist.

Mathematischer Anhang: Zurückführung des Integrales (3,2) auf die Sommerfeldsche Formel für die Beugung an der Halbebene

Entsprechend der im Abschnitt 2d) durchgeführten Diskussion des Ausdrucks (2,9) ist (3,2) ersichtlich die Lösung der Wellengl. (2,7) mit den Eigenschaften: 1) für $y > 0$ auslaufende Wellen zu enthalten, und 2) für $y = 0$ den Wert

$$F(x - x', 0) \equiv F(\xi, 0) = \begin{cases} e^{ik_x \xi} & \text{für } \xi > 0 \\ 0 & \text{für } \xi < 0 \end{cases} \quad (a,1)$$

anzunehmen. (3,2) läßt sich auch in der Form schreiben:

$$F(x - x', y) \equiv F(\xi, y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\xi', 0) \cdot e^{ik_x \xi'} \cdot e^{i[k_x(\xi - \xi') + \sqrt{y^2 - k_x'^2} y]} d\xi' dk_x', \quad (a,2)$$

weil (a,2) ersichtlich die soeben erwähnten Eigenschaften von (3,2) besitzt.

Da die direkte Ausführung der Integration (a,2) ohne jegliche Vernachlässigung vermutlich kein einfach übersehbares Ergebnis liefert, soll ein Näherungswert für (a,2) auf indirektem Wege gewonnen werden: Zu dem Zwecke denke man sich den gesamten Raum einheitlich mit dem dünneren Medium angefüllt und bringe im Gebiet $\xi < 0$ der Trennfläche $y = 0$ eine vollkommen reflektierende unendlich dünne Blende an. Sodann lasse man unter dem Winkel Θ [vgl. (2,4')] auf diese Halbebene eine seitlich unbegrenzte Welle der Wellenlänge $\lambda_g = 2\pi/g$ auffallen. Führt man ebene Polarkoordinaten

$$\xi = r \cos \Theta' \quad y = r \sin \Theta' \quad (a,3)$$

ein (Abb. 3), so lautet das Beugungsfeld dieser Welle nach Sommerfeld²¹⁾, sofern als Randbedingung $\partial S / \partial n = 0$ auf dem Schirm gefordert wird:

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\pi/4} \left\{ e^{+i\gamma} \int_{-\infty}^{\sigma} e^{-i\pi v^2/2} dv + e^{+i\gamma'} \int_{-\infty}^{\sigma'} e^{-i\pi v^2/2} dv \right\}, \quad (a,4)$$

²⁰⁾ Jahnke-Emde, Tafeln höherer Funktionen, 4. Aufl. 1948. S. 35.

²¹⁾ A. Sommerfeld, Math. Ann. 47, 317 (1896).

wobei

$$\begin{aligned} \gamma &= g r \cos(\Theta' - \Theta) & \gamma' &= g r \cos(\Theta' + \Theta) \\ \sigma &= \sqrt{4 g r / \pi} \cdot \sin\left(\frac{\Theta - \Theta'}{2}\right) & \sigma' &= -\sqrt{4 g r / \pi} \cdot \sin\left(\frac{\Theta + \Theta'}{2}\right). \end{aligned}$$

Die Randwerte von (a,4) auf $y = 0$, d. h. für $\Theta' = \pi$ (auf der Rückseite des Schirmes), bzw. für $\Theta' = 0$ (in der freien Öffnung) ergeben sich aus (a,4) unmittelbar zu

$$\{S\}_{\Theta' = 0} = e^{i g r \cos \Theta} \equiv e^{i k x \xi} \quad \text{für } \xi > 0 \quad (\text{a,5})$$

$$\begin{aligned} \{S\}_{\Theta' = \pi} &= \sqrt{2} e^{i \pi/4} \int_{-\infty}^{-\sqrt{4 g r / \pi} \cos \Theta/2} e^{-i \pi v^2/2} dv \cdot e^{-i g r \cos \Theta} \\ &\equiv \sqrt{2} e^{i \pi/4} \int_{-\infty}^{-\sqrt{4 g r / \pi} \cos \Theta/2} e^{-i \pi v^2/2} dv \cdot e^{i k x \xi}, \quad \text{für } \xi < 0 \quad (\text{a,6}) \end{aligned}$$

D. h. in der freien Öffnung ($\xi > 0$) sind die Sommerfeldschen Randwerte (a,5) mit den Randwerten (a,1) der Funktion (3,2) bzw. (a,2) identisch. Aber auf dem Schirm ($\xi < 0$) weichen beide Randwerte im Bereich einiger weniger Wellenlängen von der Kante $r = 0$ aus gerechnet voneinander ab. Denn der Ausdruck (a,6) ist zwar für $g r \gtrless \pi$ praktisch $= 0$; aber im Gebiet $\pi \gtrless g r \geq 0$ besitzt dieser Ausdruck Werte von der Größenordnung 1. Andererseits folgt aus der ganzen Problemstellung, daß (a,4) die Wellengl. (2,7) löst und im Gebiet $y > 0$ nur aus auslaufenden Wellen besteht. Entsprechend (a,2) läßt sich daher S in der Form darstellen,

$$S(\xi, y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\xi', 0) \cdot e^{i k x \xi'} \cdot e^{i [k_x^2 (\xi - \xi') + \sqrt{g^2 - k_x^2} y]} d\xi' dk'_x, \quad (\text{a,7})$$

wobei $S(\xi', 0)$ nach (a,5), (a,6) und wegen $\cos \Theta/2 \approx 1$:

$$S(\xi', 0) \equiv \{S\}_{\Theta' = 0} = e^{i k x \xi'} \quad \text{für } \xi' > 0 \quad (\text{a,5'})$$

$$S(\xi', 0) \equiv \{S\}_{\Theta' = \pi} = \sqrt{2} \cdot e^{i \pi/4} \cdot \int_{-\infty}^{-\sqrt{4 g \xi'/\pi}} e^{-i \pi v^2/2} dv \cdot e^{i k x \xi'} \quad \text{für } \xi' < 0 \quad (\text{a,6'})$$

Da die Randwerte $F(\xi', 0)$ und $S(\xi', 0)$ von (a,2) und (a,7) übereinstimmen bis auf ein Gebiet in der Ausdehnung einiger weniger Wellenlängen in der Nähe von $\xi' = 0$, so wird man vermuten, daß die Funktionen (a,2) und (a,7) praktisch übereinstimmen, wenn ein Gebiet $\sqrt{\xi'^2 + y^2}$ von der Größenordnung einiger Wellenlängen in der Nähe der Kante $r = 0$, d. h. $\xi = y = 0$ ausgeschlossen wird. Um die Richtigkeit der Vermutung nachzuweisen, bilden wir die Differenz

$$F(\xi, y) - S(\xi, y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [F(\xi', 0) - S(\xi', 0)] \cdot e^{i k x \xi'} \cdot e^{i [k_x^2 (\xi - \xi') + \sqrt{g^2 - k_x^2} y]} d\xi' dk'_x. \quad (\text{a,8})$$

Die Integration über dk'_x läßt sich geschlossen ausführen und ergibt in bekannter Weise²²⁾ bis auf einen unwesentlichen konstanten Faktor von der Größenordnung 1 den Wert

$$\begin{aligned} F(\xi, y) - S(\xi, y) &= g \int_{-\infty}^{+\infty} [F(\xi', 0) - S(\xi', 0)] e^{i k x \xi'} \\ &\quad \cdot H_1(g \sqrt{(\xi - \xi')^2 + y^2}) \cdot \frac{y}{\sqrt{(\xi - \xi')^2 + y^2}} d\xi', \end{aligned} \quad (\text{a,9})$$

wobei H_1 eine Hankelfunktion bedeutet.

²²⁾ Vgl. etwa W. Magnus, F. Oberhettinger, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik, Berlin 1943, S. 118.

Da $F(\xi', 0) - S(\xi', 0)$ nach obigem nur im Intervall $-\pi \lesssim g\xi' \leq 0$ wesentlich von Null verschieden ist, so darf der Integrationsvariablen ξ' in (a,9) die einschränkende Bedingung $-\pi \lesssim g\xi' < 0$ auferlegt werden. Im Gebiet $g\sqrt{\xi^2 + y^2} \gg 1$, auf das sich die folgenden Betrachtungen beziehen, kann dann näherungsweise gesetzt werden

$$\sqrt{(\xi - \xi')^2 + y^2} \approx \sqrt{\xi^2 + y^2} - \frac{2\xi\xi' - \xi'^2}{2\sqrt{\xi^2 + y^2}};$$

$$H_1(g\sqrt{}) = \sqrt{\frac{2}{\pi g\sqrt{\xi^2 + y^2}}} \cdot e^{ig\left(\sqrt{\xi^2 + y^2} - \frac{\xi\xi'}{\sqrt{\xi^2 + y^2}}\right) - \frac{3i\pi}{4}},$$

so daß schließlich:

$$F(\xi, y) - S(\xi, y) = g\sqrt{\frac{2}{\pi g\sqrt{\xi^2 + y^2}}} \cdot e^{i(g\sqrt{\xi^2 + y^2} - 3\pi/4)} \cdot \frac{y}{\sqrt{\xi^2 + y^2}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} [F(\xi', 0) - S(\xi', 0)] \cdot e^{i\left[k_2 - \frac{g\xi}{\sqrt{\xi^2 + y^2}}\right]\xi'} d\xi'. \quad (\text{a},10)$$

Da die Funktion $F(\xi', 0) - S(\xi', 0)$ praktisch $\neq 0$ nur im Bereich $-\pi \lesssim g\xi' \leq 0$ ist, wo sie Werte höchstens von der Größenordnung 1 annimmt, so besitzt das Integral der rechten Seite von (a,10) die Größenordnung $\approx \lambda \approx \pi/g$; und somit besitzt die Differenz $F(\xi, y) - S(\xi, y)$ die Größenordnung $1/\sqrt{g\sqrt{\xi^2 + y^2}}$, und kann also im Gebiet $g\sqrt{\xi^2 + y^2} \gtrsim 10$ praktisch gleich Null gesetzt werden, was zu zeigen war.

Im Gebiet $g\sqrt{\xi^2 + y^2} \gg 1$ läßt sich (a,4) und somit auch (3,2) nach Einführung kartesischer Koordinaten in der Form schreiben

$$S(\xi, y) \approx F(\xi, y) = e^{i(k_2\xi + g_y y)} \cdot \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \cdot \int_{-\infty}^{\sigma} e^{-i\pi v^2/2} dv$$

$$+ e^{i(k_2\xi + g_y y)} \cdot \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \cdot \int_{-\infty}^{\sigma'} e^{-i\pi v^2/2} dv \quad \text{für } \xi > 0$$

wobei

$$\sigma = \sqrt{\frac{g\pi}{4\xi}} (\Theta\xi - y) \quad \sigma' = -\sqrt{\frac{g\pi}{4\xi}} (\Theta\xi + y),$$

während

$$S(\xi, y) \approx F(\xi, y) \approx 0 \quad \text{für } \xi < 0.$$

Hamburg, Institut für Theoretische Physik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1950.)

Zur Reflexion einer seitlich begrenzten Lichtwelle am dünneren Medium in einigem Abstand vom Grenzwinkel der Totalreflexion

Von Kurt Artmann

(Mit 2 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Cl. Schaefer und C. v. Fragstein¹⁾ haben im Anschluß an Schaefer-Pich²⁾ die Reflexion einer seitlich begrenzten Lichtwelle an der ebenen Trennfläche zweier Medien untersucht. In beiden Arbeiten wurde der von 1 auf 0 abklingende Amplitudenverlauf $A(b_s)$ der seitlich begrenzten Welle quer zur Fortpflanzungsrichtung als reell vorausgesetzt. Nach Abschnitt 1 dieser Arbeit kann die Wellengleichung nur durch einen komplexen Amplitudenverlauf befriedigt werden. In den Abschnitten 2, 3 und 4 soll dann gezeigt werden, daß die Schaefer-v. Fragsteinschen Ergebnisse nur bei Totalreflexion nichtabsorbierender Medien aufrechterhalten werden können, während die Ergebnisse in allen anderen Fällen (partielle Reflexion nichtabsorbierender Medien und Reflexion absorbierender Medien) wesentlich geändert werden müssen, wenn ein komplexer Amplitudenverlauf benutzt wird.

1. Nachweis, daß die Amplitudenfunktion $A(l_s, b_s)$ nicht reell, sondern komplex ist

Die Koordinate in bzw. senkrecht zur Einfallrichtung sei l_s bzw. b_s (Abb. 1). Dann läßt sich die seitlich begrenzte Einfallswelle in der Form darstellen:

$$\psi = A(l_s, b_s) \cdot e^{ikl_s} \quad k = 2\pi/\lambda. \quad (1)$$

Hierbei ist $A(l_s, b_s)$ eine Funktion, die im unbeleuchteten Raumteil ≈ 0 , und im geometrisch voll beleuchteten Raumteil ≈ 1 ist. Da (1) der Wellengleichung $\partial^2 \psi / \partial l_s^2 + \partial^2 \psi / \partial b_s^2 + k^2 \psi = 0$ genügt, so muß $A(l_s, b_s)$ die Gleichung

$$\frac{\partial^2 A}{\partial l_s^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial b_s^2} + 2ik \frac{\partial A}{\partial l_s} = 0 \quad (2)$$

erfüllen. Diese Gleichung ist aber für reelle Amplitudenverläufe A nur dann erfüllbar, wenn sowohl $\partial^2 A / \partial l_s^2 + \partial^2 A / \partial b_s^2 = 0$ als auch $\partial A / \partial l_s = 0$ für alle l_s, b_s , d. h. wenn A die Gestalt besitzt $A = \text{const} \cdot b_s + \text{konst.}$ Dann hat aber A nicht die gewünschte Eigenschaft, von 1 auf 0 abzuklingen.

Daß A komplex sein muß, möge noch an folgendem speziellen Beispiel erläutert werden: Die seitliche Begrenzung der einfallenden Welle sei dadurch hervor-

¹⁾ Cl. Schaefer u. C. v. Fragstein, Ann. Physik (6) **6**, 39 (1949).

²⁾ Cl. Schaefer u. R. Pich, Ann. Physik (5) **30**, 245 (1937).

l_r , aber rascher mit b_r ändert (vgl. auch den speziellen Verlauf (3) für $k l_r \gg 1$). Bezeichnen l_r bzw. b_r die Ortskoordinaten in bzw. senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der reflektierten Welle, so ergibt sich nach Schaefer-Pich für den elektrischen Vektor der reflektierten Welle:

$$\mathcal{E}_y^{(r)} = R_0 \cdot e^{i k l_r} \cdot \left[A(b_r) - \eta \frac{dA}{db_r} \right], \quad (7)$$

wobei

$$\eta = \frac{2 \cdot \sin \varphi}{k \sqrt{\sin^2 \varphi - \sin^2 \varphi_g}}. \quad (8)$$

Hierbei ist φ_g der Grenzwinkel der Totalreflexion ($\sin^2 \varphi_g = n^2$, n = Brechungs-exponent); und R_0 ist die Reflexionsamplitude einer seitlich unbegrenzten Welle nach Fresnel:

$$R_0 = \frac{\cos \varphi - \sqrt{\sin^2 \varphi_g - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{\sin^2 \varphi_g - \sin^2 \varphi}}. \quad (9)$$

Die nicht hingeschriebenen elektrischen und magnetischen Feldkomponenten sind für die Betrachtungen ohne Bedeutung.

Der 2. Term in der eckigen Klammer von (7) ist nur in dem Gebiet, in welchem $A(b_r)$ merklich ansteigt (dem Randgebiet), wesentlich von Null verschieden. Da das Schaefer-Pichsche Näherungsverfahren außerdem voraussetzt, daß der 2. Term $\eta \cdot \frac{dA}{db_r}$ von (7) stets klein gegen den ersten Term $A(b_r)$ sein soll, so wird die Betrachtungsweise wegen des in (8) auftretenden Nenners $\sqrt{\sin^2 \varphi - \sin^2 \varphi_g}$ ungültig, wenn der Einfallswinkel φ nahe an den Grenzwinkel φ_g heranrückt. Dieser Ausnahmefall $\varphi \approx \varphi_g$ ist vom Verfasser in einer vorangehenden Arbeit²⁾ durchgerechnet worden.

Nach Schaefer-v. Fragstein¹⁾ gilt die Formel (7), die von Schaefer-Pich zunächst nur für den Fall der Totalreflexion bei nicht absorbierenden Medien hergeleitet wurde, auch für den Fall der partiellen Reflexion, und außerdem auch im Falle absorbierender Medien. Im letzteren Falle ist $n^2 = \sin^2 \varphi_g$ komplex, und somit auch η komplex. Bei nicht absorbierenden Medien ist η ersichtlich positiv reell im Falle der Totalreflexion ($\varphi > \varphi_g$), und rein imaginär im Falle der partiellen Reflexion ($\varphi < \varphi_g$).

3. Nachweis, daß sich bei reellem und komplexen Amplitudenverlauf $A(b_r)$ zwei wesentlich verschiedene Resultate ergeben

Geht man in (7) zur Intensität $|\mathcal{E}_y^{(r)}|^2$ über und vernachlässigt wegen seiner Kleinheit das quadratische Glied $(dA/db_r)^2$, so kommt

$$|\mathcal{E}_y^{(r)}|^2 = |R_0|^2 \cdot \{A A^* - \eta A^* A' - \eta^* A A'^*\}. \quad (10)$$

Hierin bedeutet der * das Konjugiert-Komplexe und der Strich die Differentiation nach b_r , d. h. $A' = dA/db_r$. Die in (9) angegebene Größe $|R_0|^2$ hat bei der Totalreflexion an nichtabsorbierenden Medien den Absolutbetrag 1.

Wir fragen zunächst nach der Bedingung dafür, daß der in der $\{\}$ von (10) stehende (von b_r abhängige) Intensitätsverlauf durch eine reine Versetzung um die (von b_r unabhängige, reelle) Strecke D in b_r -Richtung aus dem Intensitäts-

²⁾ K. Artmann, Ann. Physik im Druck.

verlauf $A(b_r) A^*(b_r)$ der an der Trennfläche gespiegelt⁴⁾ gedachten einfallenden Welle hervorgeht. Ein solcher Intensitätsverlauf hätte ja die Form $J_{\text{versetzt}} = A(b_r - D) A^*(b_r - D)$, was bei Taylorentwicklung übergeht in

$$J_{\text{versetzt}} = A A^* - D(A^* A' + A A'^*), \quad D \text{ reell}, \quad (11)$$

wobei b_r genau wie in (10) das Argument von A ist: $A = A(b_r)$. Die $\{ \}$ von (10) kann ersichtlich nur dann auf die Gestalt (11) gebracht werden, wenn entweder $A(b_r)$ für alle b_r reell ist oder η reell ist oder wenn beide Größen reell sind. Da $A(b_r)$ nach Abschnitt 1 komplex sein muß, so liegt eine reine Versetzung der reflektierten Intensität gegenüber der einfallenden Intensität nur bei reellem η , d. h. im Falle der Totalreflexion nichtabsorbierender Medien vor. In allen anderen Fällen tritt eine Verzerrung der Intensität der reflektierten Welle auf. Ersichtlich ist die durch die Verzerrung bedingte Abänderung des Intensitätsverlaufs (10) von der gleichen Größenordnung wie durch die Versetzung bedingte Abänderung.

Da bei Schaefer-v. Fragstein mit einem reellen $A(b_r)$ operiert wird, so ist es zwar verständlich, daß dort die Intensität der Reflexionswelle stets als reine Versetzung dargestellt wird. Bei komplexen $A(b_r)$ gelangt man jedoch nach obigem zu wesentlich anderen Ergebnissen (vgl. auch Abschnitt 4). Dies soll im folgenden Abschnitt am speziellen Amplitudenverlauf (3) ausführlich erläutert werden.

Nur die Ergebnisse, die v. Fragstein⁵⁾ im Falle der Totalreflexion nicht absorbierender Medien aus der Schaefer-Pichschen Endformel (6) hergeleitet hat, und die mit dem früher vom Verfasser⁶⁾ gewonnenen Ergebnis übereinstimmen, können auch bei komplexem $A(b_r)$ aufrecht erhalten werden.

4. Der Reflexionsüberschuß im Randgebiet

Das Verhalten der reflektierten Welle im Randgebiet wird im wesentlichen durch die Differenz zweier Intensitäten charakterisiert, nämlich 1. der tatsächlich von einem Oberflächenelement dx der Trennfläche $z = 0$ reflektierten Intensität, und 2. der Intensität, die das Oberflächenelement beim Auftreffen einer seitlich unbegrenzten Welle der Intensität $A A^*$ nach Fresnel [vgl. (9)] reflektieren würde. Diese von x und vom Einfallswinkel φ_0 abhängige Differenz, die wir den lokalen Reflexionsüberschuß nennen, ist nach (10)

$$\varrho(x) = |\mathbb{G}_y^{(r)}|^2 - |R_0|^2 A A^* = -|R_0|^2 \cdot \{\eta A^* A' + \eta^* A A'^*\}. \quad (12)$$

Die Bezeichnung $\varrho(x)$ bedeutet, daß die Funktion $A(l_r, b_r)$, die ja nach Abb. 1 auch als Funktion von x und z aufgefaßt werden kann, auf der Trennfläche $z = 0$ zu nehmen ist, wo sie eine reine Funktion von x ist. Da A in Richtung l_r langsam veränderlich ist, so kann $A' = \partial A / \partial b_r = \frac{1}{\cos \varphi} \cdot dA/dx$ gesetzt werden.

Bei der Diskussion des Ausdrucks (12) beschränken wir uns auf nicht absorbierende Medien, wo η positiv reell oder rein (negativ) imaginär ist, je nachdem totale oder partielle Reflexion vorliegt, weil hier die Unterschiede zwischen den Schaefer-v. Fragsteinschen und den unserigen Ergebnissen am markantesten hervortreten.

⁴⁾ Bei dieser Spiegelung geht ersichtlich $b_r \rightarrow b_r$ über.

⁵⁾ C. v. Fragstein, Ann. Physik (6) 4, 271 (1949).

⁶⁾ K. Artmann, Ann. Physik (6) 2, 87 (1948).

Dann ist bei Totalreflexion

$$\varrho_{\text{total}}(x) = -|R_0|^2 \cdot \frac{2\eta}{\cos \varphi} \cdot \operatorname{Re} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right); \quad |R_0|^2 = 1, \quad (13)$$

und bei partieller Reflexion

$$\varrho_{\text{partiell}}(x) = -|R_0|^2 \cdot \frac{2|\eta|}{\cos \varphi} \cdot \operatorname{Im} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right); \quad |R_0|^2 < 1. \quad (14)$$

Auf Grund des speziellen Amplitudenverlaufs (3) sind in Abb. 2 die vom Einfallswinkel φ unabhängigen Größen $\operatorname{Re} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right)$ und $\operatorname{Im} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right)$ als Funktion von x eingezeichnet. Je nachdem $x < 0$ oder > 0 , befindet man sich im geometrischen Schatten oder geometrisch beleuchteten Teil der Trennfläche. Charakteristisch sind sowohl $\operatorname{Re} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right)$ als auch $\operatorname{Im} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right)$ im geometrischen Schatten und in Nähe der Schattengrenze positiv. Hier strömt demnach mehr Intensität in das dünnere Medium ein, als nach Fresnel bei einer seitlich unbegrenzten Welle zu erwarten ist. Und zwar ist der Reflexionsüberschuß bei der totalen und der partiellen Reflexion von gleicher Größenordnung. Demgegenüber hätte sich nach v. Fragstein-Schaefer bei reellem Amplitudenverlauf A im Gebiete der partiellen Reflexion ersichtlich der Wert 0 für den lokalen Reflexionsüberschuß ergeben, worauf dort ausdrücklich hingewiesen wurde. Dies ist der wesentliche Punkt, in dem sich die Schaefer-v. Fragsteinschen Ergebnisse von unseren unterscheiden.

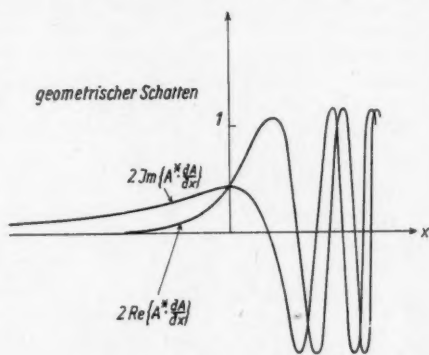


Abb. 2. $\operatorname{Re} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right)$ und $\operatorname{Im} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right)$ als Funktion von x

Hiermit sind die Schaefer-v. Fragsteinschen Ergebnisse zunächst für den speziellen Amplitudenverlauf (3) widerlegt. Da aber in allen praktischen Fällen der Amplitudenverlauf $A(b_e)$ näherungsweise die Form (3) besitzen wird, so folgt aus der bisherigen Betrachtungsweise, daß bei jedem beliebigen Amplitudenverlauf $A(b_e)$ die Größe $\varrho_{\text{partiell}}(x) \neq 0$ und von der Größenordnung $\varrho_{\text{total}}(x)$ ist (vgl. hierzu auch die elementaren Betrachtungen des Abschnitts 5).

Für große x -Werte oszillieren $\operatorname{Re} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right)$, $\operatorname{Im} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right)$ derartig, daß sie sowohl positive als auch negative Werte annehmen. D. h. im geometrisch beleuchteten Teil wechseln die Gebiete, in denen mehr Intensität als nach Fresnel mit solchen Gebieten, in denen weniger Intensität als nach Fresnel ins dünnere Medium übertritt, miteinander ab.

Es ist von Interesse, ob im gesamten Randgebiet mehr oder weniger Intensität als nach Fresnel reflektiert wird. Daher definieren wir den integralen Re-

flexionsüberschuß

$$Q_{\text{total}} = \int_{-\infty}^{+\infty} Q_{\text{total}}(x) dx \quad \text{bzw.} \quad Q_{\text{partiell}} = \int_{-\infty}^{+\infty} Q_{\text{partiell}}(x) dx. \quad (15)$$

Da $2 \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{Re} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right) \cdot dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dx} (A A^*) dx = [A A^*]_{-\infty}^{+\infty} = 1$ bei beliebigem A , und da ferner eine aus Gründen der Raumersparnis hier ausgelassene elementare Zwischenrechnung den Wert $\int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{Im} \left(A^* \frac{dA}{dx} \right) dx = 0$ für den speziellen Amplitudenverlauf (3) ergibt, so erhält man durch Einsetzen von (13), (14) in (15)

$$Q_{\text{total}} = -\frac{\eta}{\cos \varphi} = -\frac{\operatorname{tg} \varphi}{k \sqrt{\sin^2 \varphi - \sin^2 \varphi_g}}; \quad Q_{\text{partiell}} = 0. \quad (16)$$

D. h. über das Randgebiet gemittelt geht bei der partiellen Reflexion genau so viel Intensität ins dünnere Medium hindurch wie nach Fresnel; während bei der Totalreflexion mehr Intensität als nach Fresnel übertritt. Diese tritt bekanntlich in dem (hier nicht näher betrachteten) zweiten Randgebiet von $A(l_r, b_r)$ wieder heraus.

5. Elementare Theorie des lokalen Reflexionsüberschusses bei partieller Reflexion

Das soeben gewonnene Ergebnis über den lokalen Reflexionsüberschuß bei partieller Reflexion im geometrischen Schatten läßt sich in folgender Weise ohne Rechnung verstehen: Die seitlich begrenzte Welle sei durch Beugung einer seitlich unbegrenzten Welle $e^{i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v})}$ an einer Halbebene entstanden (Abb. 1). In einem Punkt P des geometrischen Schattens der Blende leuchtet die Blendenkante K erfahrungsgemäß hell auf. Da sich andererseits die seitlich begrenzte Einfallswelle als Superposition von unendlich vielen unendlich ausgedehnten ebenen Wellen (= Elementarwellen) darstellen läßt, so bedeutet das Aufleuchten der Blendenkante, daß sich im Punkte P diejenigen Elementarwellen durch Interferenz verstärken, deren Fortschreitungsrichtung nahe der Richtung \vec{KP} liegt.

Nach Abb. 1 fällt die Richtung \vec{KP} steiler auf die Trennfläche auf als die Einfallrichtung $\mathbf{f}^{(e)}$ der Primärwelle, welche die Trennfläche im Punkte Q (= geometrisch optische Schattengrenze) schneiden möge. Da das Reflexionsvermögen der Trennfläche nach (9) im Gebiet der partiellen Reflexion um so kleiner ist, je steiler die Welle auffällt, so ist das Reflexionsvermögen der Trennfläche im Punkte P des geometrischen Schattens kleiner als im Punkte Q der Schattengrenze, und zwar um so kleiner, je weiter P im geometrischen Schatten liegt. Das stimmt aber mit den im vorigen Abschnitt aus Formel (14) gezogenen Folgerungen überein.

Hamburg, Institut für Theoretische Physik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1950.)

Zur Photoleitfähigkeit von Cadmiumsulfid-Einkristallen bei tiefen Temperaturen

Von E. A. Niekisch

(Mit 4 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

An synthetisch hergestellten CdS-Einkristallen wurde der Photostrom (bei Anregung im Gebiet der Grundgitter- und Ausläuferabsorption), sowie Lage und Form des „selektiven Maximums“ der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft gemessen. Mit der Annahme zweier sich in ihrer Temperaturabhängigkeit verschieden verhaltender Rekombinationsprozesse, eines strahlungslosen monomolekularen und eines strahlenden bimolekularen, wie sie im Rahmen des Riehl-Schönschen Energiebändermodells zur Erklärung von Lumineszenzeigenschaften ähnlicher Kristallphosphore (ZnS, ZnCdS) früher vorgeschlagen worden sind, läßt sich, ohne weitere Rücksichtnahme auf die Funktion der in der verbotenen Zone liegenden Zwischenterme im einzelnen, der experimentelle Befund in mancher Hinsicht deuten.

Einleitung

Neben einer größeren Anzahl von Untersuchungen der Photoleitfähigkeit von CdS-Einkristallen bei normalen Temperaturen^{1) 2) 3)} (weitere Literatur in den zitierten Arbeiten) findet man nur wenige über das Verhalten der Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen^{4) 5)}. Es lag daher nahe, dies Verhalten etwas eingehender zu untersuchen, insbesondere in Hinblick auf die Frage, inwieweit die Ergebnisse derartiger Messungen mit dem an Hand von Lumineszenzuntersuchungen entwickelten Riehl-Schönschen Energiebändermodell zu vereinbaren seien.

Experimentelles

Untersucht wurden CdS-Einkristalle dreier verschiedener Hersteller, die jedoch alle im wesentlichen nach dem von Frerichs⁶⁾ angegebenen Verfahren arbeiteten. Die glasklar gelblichen Kristallblättchen waren etwa 0,5–1 mm breit, einige mm

¹⁾ I. Broser u. R. Warminsky, Z. Naturforsch. 5a, 62 (1950); I. Broser, H. Kallmann u. R. Warminsky, Z. Naturforsch. 4a, 631 (1949); R. Frerichs, Physic. Rev. 76, 1869 (1949); Frerichs u. Siegert, Physic. Rev. 74, 1875 (1948).

²⁾ J. Faßbender, Ann. Physik (6) 5, 33 (1949).

³⁾ J. Faßbender u. H. Lehmann, Ann. Physik (6) 6, 215 (1949).

⁴⁾ R. Frerichs, Naturwiss. 33, 281 (1946).

⁵⁾ Brentano u. Davis, Physic. Rev. 74, 711 (1948).

⁶⁾ R. Frerichs, Physic. Rev. 72, 594 (1947).

lang, ihre Dicke lag bei 0,01 mm. Zur Stromzuführung dienten zwei einseitig im Vakuum aufgedampfte Elektroden aus Al oder Ag, derart, daß ein Spalt von 0,05–0,1 mm Breite in Längsrichtung des Kristallblättchens verlief. Die dünne Aufdampfschicht wurde durch ein besonderes Verfahren metallisch verstärkt. Die Anregung der Kristalle erfolgte mit dem durch einen Einfach-Monochromator oder Farbfilter (Schott-Monochromatfilter) näherungsweise einfarbig gemachten Licht einer Metallfadenlampe. Das anregende Licht bedeckte den Kristallspalt immer vollständig. Ein geeichtes Photoelement erlaubte eine größenordnungsmäßige Angabe über die Höhe der aufgestrahlten Lichtintensität. Mit Hilfe einiger Siebe verschiedener Maschenweite konnte die Intensität im Verhältnis 1:10⁴ geändert werden. Die zu untersuchende Zelle wurde durch zwei Federn, die zugleich die Stromzuführung bewirkten, auf einen kupfernen Träger gepreßt; dieser, in ein evakuierbares Glasgefäß eingebracht — um ein Beschlagen der Zelle bei der Abkühlung zu verhindern —, konnte von außen durch die Glaswandung hindurch mit flüssiger Luft gekühlt werden. Zur Temperaturmessung war dicht an der Zelle ein Cu-Konstantan Thermoelement auf die Kupferunterlage geklemmt. An der Zelle lag eine von einer Batterie gelieferte Gleichspannung in der Größenordnung einiger Volt; die auftretenden Photoströme zeigte ein kleines Spiegelgalvanometer an, mit dem 10⁻⁸ A eben noch nachgewiesen werden konnten.

Aus einer größeren Anzahl wurden für die Messungen 9 Zellen nach folgenden Gesichtspunkten ausgesondert: Dunkelwiderstand >10⁸ Ohm, um die Halbleitereigenschaften der Kristalle zu unterdrücken; geringe Trägheit gegenüber Änderungen der Lichtintensität aus praktischen Gründen.

Die Messungen wurden im Temperaturintervall zwischen Zimmertemperatur und der der flüssigen Luft durchgeführt. Da es sich als gleichgültig erwies, ob während der Abkühlung oder der Erwärmung gemessen wurde, wenn dies nur genügend langsam geschah (zugleich ein Hinweis auf die Zuverlässigkeit der Temperaturmessung), wurde aus Gründen der Einfachheit daraufhin das letztere vorgezogen. Die Erwärmungszeit, innerhalb der eine Messung ausgeführt wurde, betrug etwa 5–6 Stunden. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden einige Werte bei Zimmertemperatur jeweils schon vor der Abkühlung aufgenommen und mit den entsprechenden am Schluß der Messung verglichen.

Ergebnisse

a) Strom-Temperaturabhängigkeit

Für den Fall der Anregung im Gebiet der Grundgitterabsorption (unterhalb 5000 Å) ist in den Abb. 1a–c der Photostrom dreier verschiedener Zellen, mit der Bestrahlungsstärke als Parameter, als Funktion der reziproken Temperatur wiedergegeben. Charakteristisch für den Verlauf in allen drei Fällen, trotz der Verschiedenheit untereinander, ist das Auftreten eines Maximums der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur⁵⁾. Wo dieses liegt, ist einmal offenbar wesentlich von der Individualität der Zelle abhängig, ein Beweis für den Einfluß der nichtidealen Gittereigenschaften auch auf die Photoleitung, zum anderen aber, bei einer bestimmten Zelle, eine Funktion der Bestrahlungsstärke und zwar in dem Sinne, daß dies Maximum mit abnehmender Intensität zu immer tieferen Temperaturen rückt. Bei Kurven, die schwächerer Bestrahlung entsprechen, lassen sich in einigen Fällen gerade noch, mehr oder minder, Andeutungen zu seinem Auftreten erkennen.

Auf Grund der gleichen Messungen sind die Abb. 2a—c gezeichnet, die die Strom-Intensitätsabhängigkeit für verschiedene Temperaturen (doppeltlogarithmisch) wiedergeben. Diese Abhängigkeit verläuft bekanntlich bei Zimmertemperatur in dieser Darstellung im allgemeinen etwa so, daß auf ein Geradenstück mit einer Steigung von etwa 0,7—1 (je nach Zelle) nach einem kurzen Übergangsbereich ein solches mit geringerer Steigung (etwa 0,3—0,5) bei größeren Intensitäten folgt^{2) 7)}; die Werte der Steigung entsprechen dabei jeweils den Exponenten in der Intensitätsabhängigkeit des Stromes. In den Abb. 2a—c ist der zweite Bereich geringerer Steigung nicht mehr oder nur noch an seinem Beginn erfaßt, da die Zellen die bei hohen Lichtintensitäten auftretenden Strombelastungen oft

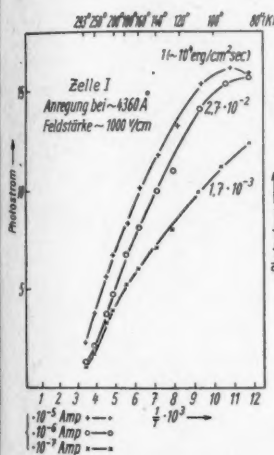


Abb. 1 a

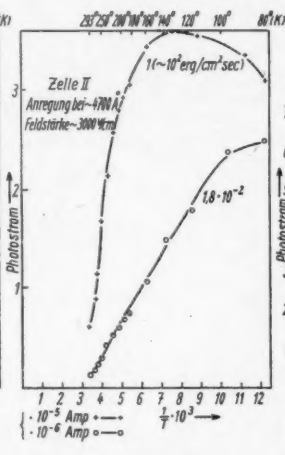


Abb. 1 b

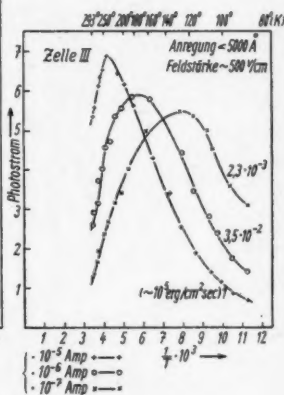


Abb. 1 c

Abb. 1a—c. Photostrom als Funktion der reziproken Temperatur bei Anregung im Grundgitter für 3 verschiedene CdS-Zellen. Parameter ist die Anregungsintensität; die Intensitätswerte sind in Bruchteilen der jeweils größten, die gleich 1 gesetzt ist, angegeben

nicht vertrugen, eine Beschädigung aber mit Rücksicht auf die weiteren vorzunehmenden Messungen mit Sicherheit vermieden werden sollte. Nach den Abbildungen bleibt der geschilderte Zusammenhang zwischen Strom und Intensität auch bei tieferen Temperaturen erhalten; der Einfluß der Abkühlung äußert sich darin, daß die beiden Geradenstücke sich, unabhängig voneinander, näherungsweise parallel zu sich selbst verschieben, so daß dadurch ein Wandern des Übergangsbereiches in Richtung auf kleinere Intensitäten hin erfolgt.

Messungen der Strom-Temperaturabhängigkeit für zwei der drei Zellen (Zelle I und III) bei Anregung im Gebiet der Ausläuferabsorption sind in Abb. 3a, b dargestellt. Die Photostrome sind hier, offenbar eine Folge der veränderten Absorptions- und Reflexionseigenschaften^{2) 3) 4) 5)}, bei ungefähr gleicher Einstrahlung

²⁾ I. Broser u. R. Warminsky, Ann. Physik (6) 7, 289 (1950).

³⁾ J. Faßbender, Naturwiss. 34, 212 (1947).

lung geringer als im Grundgittergebiet. Davon abgesehen ist der Stromverlauf prinzipiell nicht sehr von dem im Grundgitter verschieden. Auch die Intensitätsabhängigkeit ist die gleiche, wobei bei einer bestimmten Zelle auch der Exponent dieser Abhängigkeit sich beim Übergang von Grundgitter- zu Ausläuferanregung nicht oder nur wenig ändert³⁾.

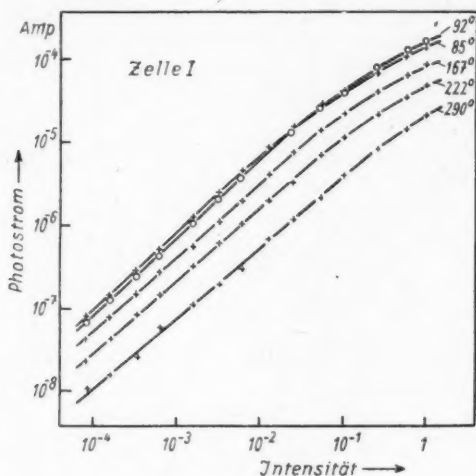


Abb. 2 a

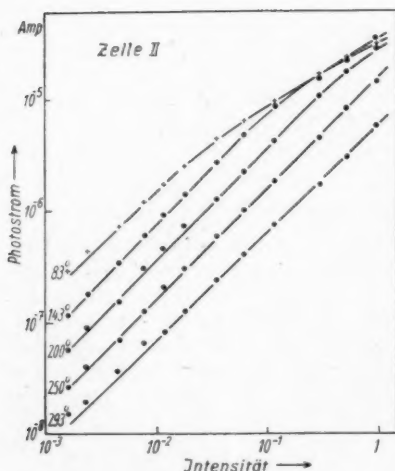


Abb. 2 b

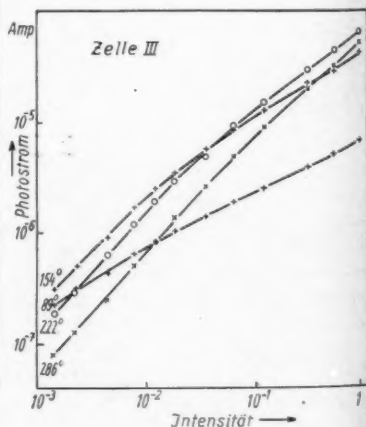


Abb. 2 c

Abb. 2a—c. Strom-Intensitätsabhängigkeit für verschiedene Temperaturen bei Grundgitteranregung. Den Abb. 2a—c liegen die gleichen Messungen zugrunde wie den Abb. 1a—c

Eine Vergleichsmessung der Zellen I und III unter gleichen Bedingungen lieferte das Ergebnis, daß, relativ zum Strom im Grundgitter, der Strom im Ausläufer bei Zelle III etwa 5mal höher ist als bei Zelle I.

Dem unterschiedlichen Verhalten der drei Zellen in der Leitfähigkeit entspricht ein solches hinsichtlich der Lumineszenz. Zelle III zeigte bei tiefen Temperaturen ein kräftiges rotes Leuchten, bei den beiden andern Zellen war eine Lumineszenz dagegen visuell nicht feststellbar. Beide Merkmale: Lumineszenz wie relativ stärkerer Strom im Ausläufer deuten auf erhöhten Aktivatorgehalt der Zelle III im Vergleich zu den beiden andern hin.

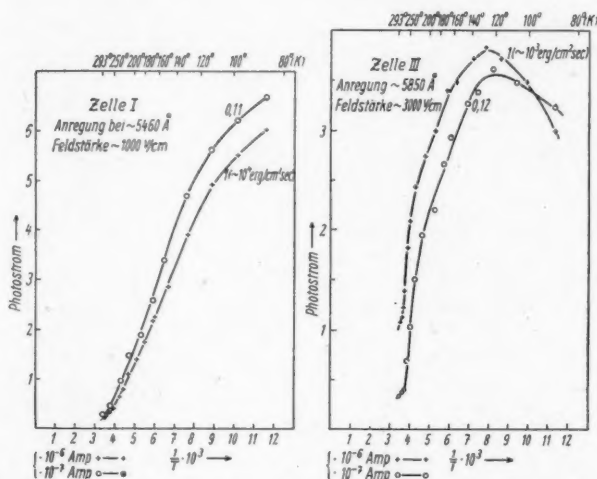


Abb. 3a, b. Photostrom als Funktion der reziproken Temperatur bei Anregung im Ausläufer für 2 verschiedene Intensitäten (vgl. Abb. 1a-c)

b) Temperaturabhängigkeit des „selektiven Maximums“

An der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption besitzt die Photoleitfähigkeit des CdS und ähnlicher Stoffe bekanntlich oft ein ausgesprochenes Maximum, das sog. „selektive Maximum“. Wie Frerichs⁴⁾ feststellte, verschiebt sich dieses Maximum mit abnehmender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen, zugleich nimmt seine Überhöhung (Verhältnis von Strom im Maximum zu Strom im Grundgitter, bezogen auf gleiche aufgestrahlte Quantenzahlen) dabei zu. Die Abb. 4a, b geben für diesen Effekt zwei Beispiele. Die experimentell mit einer Metallfadenlampe und einem Monochromator ermittelten Kurven sind in den Abbildungen auf gleiche einfallende Intensität über das Spektrum hin umgerechnet aufgezeichnet. In einem Fall (Zelle II) ist bei Zimmertemperatur überhaupt kein Maximum feststellbar, die Überhöhungszunahme jedoch sehr augenfällig, im andern Fall (Zelle I) ist das Maximum auch schon bei Zimmertemperatur beträchtlich, die Überhöhung selbst nimmt aber nur wenig zu.

Die Kante der Grundgitterabsorption verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen; Kröger⁹⁾ findet für CdS zwischen 90° und 298° K eine Verschiebung von etwa 1 Å/Grad. Da man zeigen kann, daß das „selektive Maximum“ eng mit der Absorptionskante verknüpft ist⁹⁾, kann man es ungefähr als Maß für die Lage der Absorptionskante ansehen. Tabelle 1 gibt Werte aus Messungen der Verschiebung des „selektiven Maximums“, die in der

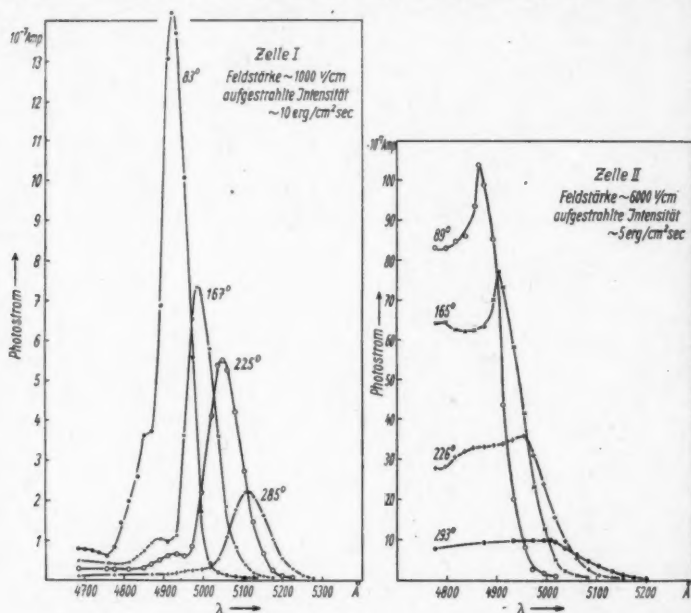


Abb. 4a, b. „Selektives Maximum“ für verschiedene Temperaturen

Tat dem Krögerschen Wert nahekommen, wenn auch die beiden Zellen untereinander merkliche Unterschiede aufweisen. Bei Zelle II, die bei höheren Temperaturen kein eigentliches „Maximum“ besitzt, ist der größte Stromwert an der Kante benutzt worden.

Tabelle 1. Verschiebung des „selektiven Maximums“ in Å/Grad

Temperatur	265	215	165	115° K
Zelle I	1,22	1,08	0,90	0,78
Zelle II	0,88	0,74	0,63	0,54

Tabelle 2. Maße der verwendeten Zellen in mm

Zelle	Kristall- dicke	Kristalllänge (= Spaltl.)	Spaltbreite
I	0,030	4,7	0,08
II	0,008	2,0	0,06
III	—	2,4	0,09

⁹⁾ F. A. Kröger, Physica 7, 1 (1940).

Diskussion der Ergebnisse

Nachdem in letzter Zeit das Bändermodell mehrfach mit Erfolg auf Photoleitungsprozesse angewandt wurde [vgl. z. B. ¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁷⁾], mögen diese Vorstellungen auch den allgemeinen Rahmen für die folgenden Betrachtungen bilden.

Dem metallähnlichen Leitungsmechanismus im Bändermodell entspricht die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, das bei den verwendeten CdS-Zellen bis zu Feldstärken von einigen 1000 V/cm noch näherungsweise erfüllt ist. Es sei also

$$j = e n_e b_e E \quad (1)$$

[j Stromdichte, n_e Konzentration der „freien“ Elektronen im Leitfähigkeitsband (Photoelektronen), b_e deren Beweglichkeit, E Feldstärke]. Im Falle eines Idealkristalls wäre rechts noch ein analoger Summand, enthaltend Konzentration und Beweglichkeit der positiven Löcher, hinzuzufügen, der jedoch wegen der geringen Beweglichkeit dieser — eine Folge der Realkristallstruktur und für den sogenannten „Verstärkungsfaktor“ wesentlich — hier vernachlässigt werden soll²⁾. Als temperaturabhängig in (1) sind n_e und b_e zu erwarten; b_e bei Metallen $\sim T^{-1}$, sollte hier im Idealfall, da statt der Fermiverteilung im Leitfähigkeitsband hier eine andere, im wesentlichen die Boltzmannverteilung, gilt, $\sim (a T^{-1} + b T^{-1/2})$ sein¹⁰⁾. Möglich ist, daß der Einfluß von Störstellen, ähnlich wie bei Halbleitern, dies Verhalten überdeckt¹¹⁾. Da jedoch die Form der Strom-Temperaturkurven (Abb. 1a—c, 3a, b) sich mit der Bestrahlungsstärke ändert, ist zu vermuten, daß hier n_e den überwiegend temperaturabhängigen Faktor darstellt; nähme man dies von b_e an, so hätte man für verschiedene Bestrahlungsstärken jedenfalls einander ähnliche Kurven zu erwarten. Weil nun n_e im Rahmen des Modells durch ein Gleichgewicht zwischen Absorption und Rekombination bestimmt ist (vgl. etwa (2) im folgenden), die Absorption aber höchstens durch die erwähnte Temperaturverschiebung der Absorptionskante sich ändern kann, ist also hier die Rekombination als temperaturabhängig anzunehmen. Das Auftreten eines Maximums der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur ließe sich dann etwa als Ergebnis zweier konkurrierender und sich temperaturmäßig verschieden verhaltender Rekombinationsprozesse deuten. Nimmt man noch diese beiden Prozesse von verschiedenem Grade an, so würde auch die Intensitätsabhängigkeit der Lage des Strom-Maximums bzw. die Änderung der Kurvenform mit der Intensität der anregenden Strahlung verständlich.

Ähnliche Folgerungen sind auch aus Lumineszenzuntersuchungen an ZnS und ZnCdS Phosphoren gezogen worden¹²⁾¹³⁾. Einmal nimmt hier (bei konstanter Temperatur) die Quantenausbeute der Lumineszenz mit wachsender Anregungsintensität zu¹⁴⁾ („Riehleffekt“), zum andern steigt bei Temperaturerniedrigung und konstanter Anregungsintensität die Lumineszenzhelligkeit an, wobei gleichzeitig der Riehleffekt mehr und mehr verschwindet. Ein solches Verhalten kann durch eine Bilanzgleichung der Form

$$a\mu = \alpha n_e + \beta n_e^2 \quad (2)$$

¹⁰⁾ H. Fröhlich, Elektronentheorie d. Metalle, Berlin 1936.

¹¹⁾ F. Stöckmann, Naturwiss. **37**, 85 u. 105 (1950).

¹²⁾ M. Schön, Naturwiss. **31**, 169 u. 203 (1943).

¹³⁾ Ch. Peyrou, Thèses, Paris 1948.

¹⁴⁾ N. Riehl, Z. techn. Physik **20**, 152 (1939).

(a aufgestrahlte Quantenzahl pro cm^2 und sec, μ Absorptionskoeffizient, $\alpha = \alpha(T)$, $\beta = \beta(T)$ Rekombinationskoeffizienten) beschrieben werden, wenn man der linearen Rekombination einen strahlungslosen, der quadratischen einen strahlenden Verlauf zuordnet und zugleich das Verhältnis $\alpha/\sqrt{\beta}$ mit der Temperatur anwachsen läßt¹⁵⁾.

Gl. (2) ist ein Mechanismus der oben geforderten Art. Prüft man die Leistungsfähigkeit dieses Ansatzes in Hinblick auf Temperatur- und Intensitätsabhängigkeit der Photoleitung, so ergibt sich etwa folgendes Bild:

Durch (1) und (2) wird der funktionelle Zusammenhang zwischen Photostrom und Intensität festgelegt. Für den Photostrom $J = \int i \, df$ bekommt man wieder einen Ausdruck von der Form (2)

$$A = c_1 J + c_2 J^2 \quad (3)$$

(A Intensität) mit Koeffizienten c_1, c_2 , in denen jetzt auch noch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit enthalten ist ($c_1/\sqrt{c_2}$ ist von b_0 frei). (3) ergibt in einer den Abb. 2a—c entsprechenden Darstellung eine mit der Steigung 1 bei kleinen Intensitäten einsetzende Gerade, die im Verlauf von etwa 2 Größenordnungen der Intensität in eine solche mit der Steigung 0,5 übergeht. Berücksichtigt man in (2) auch die Abhängigkeit der Absorption von der Eindringtiefe [vgl. 7)], so ergibt sich für J ein Verlauf, der dem durch (3) dargestellten sehr ähnlich ist, mit dem Unterschied, daß das Übergangsgebiet etwas weiter auseinandergezogen ist.

Experimentell findet man nun nicht genau den Verlauf (3), sondern einen solchen, der sich etwa durch

$$A = c'_1 J^r + c'_2 J^s \quad (4)$$

formal darstellen läßt (Abb. 2a—c); die Exponenten r bzw. s haben Werte, die zu meist etwas größer als 1 bzw. 2 sind, d. h. die Steigung der beiden Geradenstücke in der doppeltlogarithmischen Darstellung weicht von den Werten 1 bzw. 0,5 ab. Auch vollzieht sich der Übergang zwischen den beiden Bereichen oft in einem etwas kleineren Intensitätsintervall, als in (4) oder der erwähnten genaueren Rechnung zum Ausdruck kommt. Sieht man von diesen Diskrepanzen, von denen die erst erwähnte vermutlich mit der seit längerem bekannten und bisher noch nicht befriedigend geklärten Abweichung der Lumineszenz vom rein bimolekularen Rekombinationstypus in Zusammenhang steht^{2) 16)}, zunächst einmal ab, so hätte man den ersten Anstieg in der Intensitätsabhängigkeit einer monomolekularen, den darauf folgenden mit der geringeren Neigung einer bimolekularen Rekombination zuzuschreiben. Dafür spricht einmal die starke Abnahme des Koeffizienten c'_1 mit abnehmender Temperatur, die aus dem schnellen Zunehmen des Photostromes bei beginnender Abkühlung folgt (Abb. 1, 3); ein Temperaturverhalten, wie es gerade für strahlungslose Prozesse zu erwarten ist [vgl. 14)]. Im Einklang damit ist weiter das Nichtleuchten aller Zellen in diesem „monomolekularen“ Bereich, sowie das Leuchten der Zelle III (Abb. 2c, 89° K) in einem Bereich, in dem der Photostrom näherungsweise mit der Wurzel aus der Intensität ansteigt.

¹⁵⁾ K. Birus, *Erg. exakt. Naturw.* **20**, 28 (1942).

¹⁶⁾ F. Möglich u. R. Rompe, *Z. Physik* **115**, 707 (1940).

Weiter läßt sich die mit abnehmender Temperatur zunehmende Überhöhung des „selektiven Maximums“ verstehen. Nach Fassbender²⁾ entsteht dieses durch Zusammenwirken einer nichtlinearen Rekombination mit einer Änderung der Absorptionseigenschaften beim Übergang vom Ausläufer ins Grundgittergebiet. Wird beim Abkühlen $\alpha/\sqrt{\beta}$ kleiner (und $c'_1/\sqrt{c'_2}$, das diesem Ausdruck entspricht, verhält sich nach den Messungen gerade so), so heißt das Bevorzugung des quadratischen Anteils der Rekombination auf Kosten des linearen, liefert also den gewünschten Effekt. Am Beispiel der Zelle II läßt sich dies Verhalten noch näher erläutern: befindet man sich mit dem Photostrom noch im „linearen“ Bereich (vgl. Abb. 2b und 4b), etwa bei Zimmertemperatur, ist praktisch überhaupt kein „selektives Maximum“ feststellbar. Erst bei tieferen Temperaturen und Stromwerten, bei denen die Strom-Intensitätsabhängigkeit von der „Linearität“ abzuweichen beginnt, tritt das Maximum merklich auf.

Eine Schwierigkeit der hier gegebenen Deutung liegt nun darin, daß in ihrem Rahmen das „selektive Maximum“ der Zelle I (Abb. 4a) nicht mehr erklärbar wird; denn wie ein Vergleich mit Abb. 2a zeigt, liegen bei diesem Maximum die Werte des Photostromes in dem als „linear“ angesprochenen Bereich der Strom-Intensitätsabhängigkeit (ebenso wie bei Zelle II bei Zimmertemperatur) und es wäre somit nach dem Fassbenderschen Mechanismus kein Maximum zu erwarten. Jedoch sind schon früher Hinweise gegeben worden, daß dieser Mechanismus nicht der einzige ist, der zu einem „selektiven Maximum“ der Leitfähigkeit führen kann³⁾; auch die hier besprochenen Messungen geben einen solchen: so sollten sich die Überhöhungen der Maxima der Zellen I und II (bei Annahme rein quadratischer Rekombination in beiden Fällen) wie die Wurzeln aus den Kristalldicken verhalten. Das wäre nach Tabelle 2 ein Verhältnis von etwa 2:1; das tatsächliche Überhöhungsverhältnis der beiden Zellen ist jedoch wesentlich größer. Bemerkenswert bei dem Maximum der Zelle I ist in diesem Zusammenhang weiter, daß seine Überhöhung sich bei Temperaturerniedrigung kaum ändert.

Nach Tabelle 1 ergeben sich merklich verschiedene Werte der Temperaturverschiebungen der Maxima der Zellen I und II. Dies mag damit zusammenhängen, daß bei einer Verknüpfung des Fassbenderschen Mechanismus mit dem Rekombinationstypus (2) das „selektive Maximum“ nicht mehr, wie bei rein quadratischer Rekombination, fest mit der Absorptionskante verbunden ist, sondern seine Lage relativ zu dieser auch noch ein wenig von Anregungsintensität und den beiden Rekombinationskoeffizienten abhängt.

Die Temperatur- und Intensitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit im langwelligen Ausläufer verläuft weitgehend analog zu der im Grundgitter; so besteht auf Grund dieser Messungen kein Grund, hier einen prinzipiell verschiedenen Leitungsmechanismus anzunehmen.

Zusammenfassung

Bei den Erscheinungen der Lumineszenz wie der Photoleitung spielen die auftretenden Rekombinationsprozesse eine wesentliche Rolle. Sehr wahrscheinlich ist die Existenz mindestens zweier solcher Prozesse, eines strahlungslosen, der vermutlich monomolekular ist, und eines strahlenden bimolekularen. Ob auch strahlungslose Prozesse höherer als erster Ordnung auftreten, bleibt offen. Der Koeffizient der linearen Rekombination wächst stark mit der Temperatur an,

der der quadratischen nimmt umgekehrt mit abnehmender Temperatur zu. Absorptions- und Leitfähigkeitsspektrum decken sich weitgehend; insbesondere steht das „selektive Maximum“ in enger Beziehung zur langwelligen Kante der Grundgitterabsorption. Der von Fassbender angegebene Mechanismus zur Erklärung dieses Maximums ist sicher vorhanden, ist aber wahrscheinlich nicht der einzige. Es liegt kein Grund vor, im Grundgitter- und Ausläuferabsorptionsgebiet wesentlich verschiedene Leitungsmechanismen anzunehmen.

Herrn Prof. Dr. Rompe habe ich für sein Interesse und viele Anregungen sehr zu danken. Herr Prof. Dr. Möglich und Herr Dr. Fassbender, sowie die Firma Gaselan VEB unterstützten mich durch Überlassung von CdS-Zellen; Herr Damzog vom Institut für Festkörperforschung in Berlin-Buch fertigte mir freundlicherweise den Kristallhalter an.

Berlin, II. Phys. Institut der Humboldt-Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1950.)

Der Starkeffekt des Wasserstoffs bei kleinen Feldstärken¹⁾

Von Gerhart Lüders

(Mit 11 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Über den Verlauf der Starkeffektaufspaltung des Spektrums des Wasserstoffatoms in demjenigen Feldstärkebereich, in dem die Feinstrukturaufspaltung eine wesentliche Rolle spielt, wird zunächst im Anschluß an ältere Überlegungen anderer Verfasser ein qualitativer Überblick gegeben. Es folgt die quantitative Durchführung der Rechnung für die Niveaus mit den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, 4$ für das ganze Übergangsgebiet von der Feldstärke null bis zu so großen Feldstärken, daß die Feinstruktur nur noch geringfügig ins Gewicht fällt. Außerdem werden einige Ergebnisse der Berechnung von Linienintensitäten für den Starkeffekt des Wasserstoffs (unterste Lymanlinie und H_β -Linie) mitgeteilt. Der Versuch eines Vergleichs mit Messungen von Steubing und Junge führt zu keinem befriedigenden Ergebnis.

1. Einleitung

Kürzlich sind von W. Steubing und W. Junge²⁾ Messungen des Starkeffektes der Linien H_β und H_γ des Wasserstoffs bei elektrischen Feldstärken zwischen 0 und 20000 Volt cm^{-1} vorgelegt worden, Messungen also in einem Bereich, in dem sich der Einfluß der Feinstruktur bemerkbar macht. In diesem Zusammenhang stellte sich heraus, daß zwar die zugrunde liegenden theoretischen Vorstellungen seit langem entwickelt worden sind, daß sie aber nicht in einer derartigen Weise rechnerisch durchgeführt zu sein scheinen, daß ein unmittelbarer Vergleich von Experiment und Theorie möglich wäre.

Bereits 1920 wurden von Kramers³⁾ theoretische Untersuchungen über den Starkeffekt bei kleinen Feldstärken mit den Mitteln der älteren Quantentheorie durchgeführt. Ihr Ergebnis, nämlich ein quadratischer Effekt bei kleinen Feldstärken, stimmt mit demjenigen neuerer Rechnungen, denen die Diracgleichung bzw. die Pauligleichung zugrunde gelegt wurde, nicht überein. Die Ursache dieser Abweichung soll hier nicht aufgeklärt werden. Vermutlich dürfte es sich um ein Versagen der korrespondenzmäßigen Quantentheorie bei einem im wesentlichen durch den Spin bedingten Phänomen handeln.

¹⁾ Auszug aus der Hamburger Dissertation (1950) des Verf.

²⁾ W. Steubing, Z. Physik **125**, 423 (1949), W. Steubing u. W. Junge, Ann. Physik (6) **5**, 108 (1949).

³⁾ H. A. Kramers, Z. Physik **3**, 199 (1920).

Um 1928 wurde der Starkeffekt im Gebiet der Feinstrukturaufspaltung unter Benutzung der Diracgleichung bzw. der Pauligleichung von Schlapp⁴⁾ und Rojansky⁵⁾ untersucht. Jedoch wurde die Theorie von beiden Verfassern in dem hier wesentlich interessierenden Übergangsgebiet von dem „Starkeffekt der Feinstruktur“ zur „Feinstruktur des Starkeffektes“ (im Sinne des Sprachgebrauchs von Rojansky (l. c.)) nicht im einzelnen durchgeführt. Eine Zusammenfassung befindet sich in dem bekannten Handbuchartikel von Bethe⁶⁾.

In der vorliegenden Arbeit werden, ebenfalls unter Benutzung der Pauligleichung, zahlenmäßige Berechnungen des Einflusses eines homogenen elektrischen Feldes auf die Terme des Wasserstoffs und entsprechender wasserstoffähnlicher Ionen (Elektron im Felde eines Z -fach geladenen Kerna) für die Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, 4$ mitgeteilt. Das Niveau $n = 1$ wird sich dabei wegen seiner weitgehenden Unempfindlichkeit gegenüber elektrischen Feldern als uninteressant erweisen. Die Rechnungen wurden für den ganzen Bereich von der Feldstärke null bis zu Feldern, bei denen lediglich eine geringe Feinstruktur des von Schrödinger⁷⁾ untersuchten linearen Starkeffektes auftritt, durchgeführt. Es erweist sich dabei als unumgänglich notwendig, die auftretenden Säkulardeterminanten, nachdem sie in Teildeterminanten möglichst niedrigen Grades ausreduziert sind, zahlenmäßig auszuwerten.

Nach Auflösung der Säkulardeterminanten für den Anfangs- und den Endzustand einer Linie lassen sich außer den Frequenzen auch die Intensitäten für die einzelnen Übergänge errechnen. Allerdings gehen in die Intensitätsberechnung wesentlich die Besetzungszahlen für die einzelnen Anfangszustände ein. In der vorliegenden Arbeit wird den Rechnungen, in Übereinstimmung beispielsweise mit Schrödinger (l. c.) die Annahme gleicher Besetzungszahlen für die einzelnen Teilniveaus eines Niveaus fester Hauptquantenzahl zugrunde gelegt. Die Intensitätsrechnung wird durchgeführt für den theoretisch wegen der geringen Linienzahl besonders durchsichtigen Fall $n = 2 \rightarrow n = 1$ (unterste Lymanlinie) und für den zum Vergleich mit den Messungen interessierenden Übergang $n = 4 \rightarrow n = 2$ (H_{β}).

Auch wenn man die Möglichkeit — und sogar Wahrscheinlichkeit — einer anderen Besetzung der Ausgangszustände in Erwägung zieht, scheinen sich die Meßergebnisse von Steubing und Junge (l. c.) theoretisch nicht verstehen zu lassen.

2. Qualitativer Überblick

Die Berechnung der Niveaushiftung hat mit Hilfe der Störungsrechnung zu erfolgen. Zwar lassen sich im Falle des Starkeffektes gegen eine Störungsrechnung in der üblichen Form Einwendungen erheben, da die Niveaus bei Anlegung eines Feldes infolge Ionisierungsmöglichkeit nicht mehr in Strenge stabil sind (vgl. ⁸⁾), jedoch sind diese niveauverbreiternden Einflüsse im betrachteten Feldstärkebereich vernachlässigbar klein. Eine grobe Abschätzung an einem extremen Fall lehrt, daß die mittlere Lebensdauer des Niveaus $n = 4$ noch bei einer Feldstärke von $20000 \text{ Volt cm}^{-1}$ einen Wert von etwa 10^{1000} sec haben würde,

⁴⁾ R. Schlapp, Proc. Roy. Soc. London A **119**, 313 (1928).

⁵⁾ V. Rojansky, Physic. Rev. **33**, 1 (1929).

⁶⁾ H. Bethe in Hdb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. **24/1**, 273, Berlin 1933.

⁷⁾ E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik, 2. Aufl., Leipzig 1928.

⁸⁾ C. Lanczos, Z. Physik **62**, 518 (1930); **68**, 204 (1931).

wenn allein die Ionisierung durch das äußere Feld Ursache einer Instabilität wäre. Die tatsächliche mittlere Lebensdauer ist infolge Überganges in energetisch tiefere Zustände unter Lichtemission von der Größenordnung 10^{-8} sec. Die Ionisierungsmöglichkeit spielt also gar keine Rolle.

Es reicht aus, der Rechnung die Pauligleichung zugrunde zu legen. Die Berücksichtigung der Diracgleichung, die den Einfluß der Relativitätskorrektur und der Spin-Bahn-Kopplung streng wiedergibt, führt, wie eine genauere Untersuchung zeigt, lediglich zu relativen Abweichungen der Größenordnung α^2 von den Ergebnissen der näherungsweise Rechnung; $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ bedeutet dabei die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante.

Als Eigenwertgleichung für die Energie E geschrieben lautet die Pauligleichung für ein Elektron (Ladung $-e$, Masse m_0), auf das sowohl das Coulombfeld des Z -fach geladenen Kerns als auch ein homogenes elektrisches Feld $\vec{f} = \beta_0 F$ ($\beta_0 =$ Einheitsvektor in der z -Richtung) wirkt, folgendermaßen

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

mit

$$H = \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0}}_{H_0} - \underbrace{\frac{Ze^2}{r}}_{H_1} - \underbrace{\frac{\mathbf{p}^4}{8m_0^3c^2} - \frac{Ze^2}{2m_0^3c^2r^3}(\mathfrak{L}\mathbf{s})}_{H_2} + \underbrace{e z F}_{H_3} + \underbrace{\frac{e}{2m_0^2c^2}(\mathbf{s}[\mathbf{p}\beta_0])}_{H_4} F. \quad (2)$$

In (2) stellt \mathbf{p} den Operator des Impulses, \mathfrak{L} denjenigen des Bahndrehimpulses und \mathbf{s} denjenigen des Spins des Elektrons dar. Die übrigen Größen haben die übliche bzw. zuvor erläuterte Bedeutung.

H_0 ist der Hamiltonoperator des Elektrons im Felde des Z -fach geladenen Kerns. Die Eigenwerte sind durch die Rydbergformel gegeben. Die Mitberücksichtigung von H_1 (angedeutet durch die Indizes $0 + 1$ an E) liefert näherungsweise die Feinstrukturformel

$$E_{0+1} = -\frac{e^2}{2a} \left(\frac{Z}{n}\right)^2 - \alpha^2 \frac{e^2}{2a} \left(\frac{Z}{n}\right)^4 \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right) - \dots \quad (3)$$

mit $a = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$ als Radius der innersten Bohrschen Bahn, n als Hauptquantenzahl und j als Drehimpulsquantenzahl. Die Quantenzahl j kann alle halbganzen Werte zwischen $\frac{1}{2}$ und $n - \frac{1}{2}$ annehmen.

H_0 und H_2 zusammen liefern den zuerst von Schrödinger⁷⁾ theoretisch untersuchten Starkeffekt bei Vernachlässigung der Feinstruktur. Die Energiewerte ergeben sich dabei einschließlich des in F quadratischen Gliedes zu

$$E_{0+2} = -\frac{e^2}{2a} \left(\frac{Z}{n}\right)^2 + \frac{3}{2} e a F \frac{n}{Z} n_F - \frac{1}{32} \frac{(e a F)^2}{e^2/2a} \left(\frac{n}{Z}\right)^4 \{17 n^2 - 3 n_F^2 - 9 m_i^2 + 19\} + \dots \quad (4)$$

n_F bedeutet hierbei die „elektrische Quantenzahl“, d. h. die Differenz der bei Lösung der Schrödingergleichung in parabolischen Koordinaten auftretenden Quantenzahlen (vgl. *)). n_F ist positiv und negativ ganzzahlig und dem Betrag nach höchstens gleich $n - 1$. $m_i \hbar$ stellt die z -Komponente des Bahndrehimpulses dar.

In der vorliegenden Arbeit sind H_0 , H_1 und H_2 zu berücksichtigen; dagegen wird sich H_3 als vernachlässigbar erweisen (vgl. S. 307). Es ist bei den Überlegungen

und Rechnungen nützlich, zu unterscheiden zwischen elektrischen Feldstärken, die eine gegen die Feinstruktur kleine Aufspaltung hervorrufen, und solchen, die eine gegen die Feinstruktur große Aufspaltung erzeugen. Die ersten Feldstärken sollen im folgenden als „klein“, die zweiten als „groß“ bezeichnet werden.

Es soll zunächst abgeschätzt werden, bei welcher Feldstärke (die als Übergangsfeldstärke F_u bezeichnet werden soll) die Aufspaltung infolge Starkeffekt die gleiche Größenordnung hat wie die Feinstruktur des nicht durch ein Feld beeinflussten Niveaus. Durch Vergleich von (3) mit (4) gewinnt man die Bedingung

Übergangsfeldstärke F_u in Volt cm^{-1}

	$Z = 1$	$Z = 2$	$Z = 3$
$n = 1$	—	—	—
$n = 2$	$3 \cdot 10^3$	10^5	$8 \cdot 10^5$
$n = 3$	$4 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	10^6
$n = 4$	10^2	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$
$n = 5$	30	10^3	$8 \cdot 10^3$

$$e a F_u \frac{n}{Z} \approx \alpha^2 \frac{e^2}{2a} \left(\frac{Z}{n} \right)^4. \quad (5)$$

Einsetzen der Zahlenwerte liefert

$$F_u \approx 10^5 \left(\frac{Z}{n} \right)^5 \text{ Volt cm}^{-1}. \quad (6)$$

Abgerundete Werte für die Übergangsfeldstärke ergeben sich aus nebenstehender Tabelle.

Da das Niveau mit $n = 1$, wie aus (3) und (4) entnommen werden kann, keine Feinstruktur- und Starkeffektaufspaltung zeigt, läßt sich hier keine Übergangsfeldstärke in sinnvoller Weise angeben.

Es wird sich später (Ziff. 4) zeigen, daß die in der Tabelle angegebenen Werte in der Tat kennzeichnend sind für dasjenige Gebiet, in dem sich die Teilniveaus eines Niveaus festen n -Wertes hauptsächlich überschneiden. Man erkennt, daß wegen der Proportionalität mit n^{-5} die für eine Linie maßgebliche Übergangsfeldstärke stets — mit Ausnahme der Lymanserie — durch das tiefere Niveau bestimmt wird. Außerdem wird die Feinstruktur einer Linie — wiederum mit Ausnahme der Lymanserie — überhaupt im wesentlichen durch das tiefere Niveau festgelegt.

Der Starkeffekt bei kleinen Feldstärken ist bereits früher von Schlapp⁴⁾ und Rojansky⁵⁾ untersucht worden. Bei Beschränkung auf das in F lineare Glied lautet das Ergebnis (vgl. (3))

$$E_{0+1+2} = -\frac{e^2}{2a} \left(\frac{Z}{n} \right)^2 - \alpha^2 \frac{e^2}{2a} \left(\frac{Z}{n} \right)^4 \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) + \dots \\ \pm \frac{3}{4} e a F \frac{n}{Z} \frac{|m_j|}{j(j+1)} \sqrt{n^2 - (j + \frac{1}{2})^2} + \dots \quad (7)$$

m_j, \hbar stellt die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses dar. Das Teilniveau mit jeweils höchstem j -Wert ($j = n - \frac{1}{2}$) zeigt keinen linearen sondern erst einen quadratischen Effekt. Der Grund hierfür liegt darin, daß bei $j = n - \frac{1}{2}$ keine Terme mit benachbarten l -Werten miteinander entartet sind. Das quadratische Glied wurde ebenfalls von Rojansky errechnet.

Bei großen Feldstärken zeigt sich zusätzlich zu (4) eine Feinstruktur, wobei die einzelnen Teilniveaus durch $|m_j|$ gekennzeichnet werden können. Es ist nämlich eine Folge der im Zusammenhang mit Gl. (14) vorzutragenden Überlegungen, daß das Vorzeichen von m_j keine Rolle spielt. Die Zahl der Feinstrukturturniveaus bei festem n und n_F ergibt sich aus einer Abzählung, die hier nicht mitgeteilt werden soll, zu $n - |n_F|$.

Nicht nur in das Verhalten bei kleinen und großen Feldstärken, sondern auch in das Verhalten im Übergangsgebiet läßt sich bereits ohne genauere Rechnung

ein qualitativer Einblick gewinnen. Denn es lassen sich Aussagen darüber, welcher Term des Starkeffektes der Feinstruktur in welchen Term der Feinstruktur des Starkeffektes übergeht, aus der Nichtüberkreuzungsregel⁹⁾ gewinnen. Sie besagt, daß sich die Terme eines Termsystems (hier die Gesamtheit der Terme festen n -Wertes und festen m_j -Wertes) bei Abänderung eines einzigen Parameters (hier des Betrages F der elektrischen Feldstärke) „im allgemeinen“ nicht überkreuzen. Die aus der Nichtüberkreuzungsregel folgende Zuordnung wird, obwohl sich die Einschränkung „im allgemeinen“ schwer präzisieren läßt, durch die expliziten Rechnungen bestätigt werden.

Bei kleinen Feldstärken läßt sich nach (7) jeder einzelne Term außer durch die Größe m_j (die nach Ziff. 3 bei allen Feldstärken gequantelt ist) kennzeichnen durch j und die Aussage, ob zunächst nach positiven oder negativen Energien verschoben (positives bzw. negatives Vorzeichen des dritten Gliedes in (7)). Bei großen Feldstärken können die Terme außer durch m_j durch n_F (vgl. (4)) gekennzeichnet werden. Eine systematische Diskussion der Zuordnungsmöglichkeiten führt unter Beachtung der Nichtüberkreuzungsregel zu folgender Zuordnung der Terme bei kleinen und bei großen Feldstärken¹⁰⁾

kleine Feldstärken	große Feldstärken	
$j = n - \frac{1}{2}$	$\rightarrow n_F = n - m_j - \frac{1}{2}$,	} (8)
$j < n - \frac{1}{2}$ { Verschiebung nach pos. Energ. (+)	$\rightarrow n_F = 2j - n - m_j + \frac{3}{2}$,	
	$\rightarrow n_F = 2j - n - m_j + \frac{1}{2}$.	

Für die einzelnen Terme soll folgendes Termsymbol benutzt werden

$$n(j_{\pm}, n_F)_{|m_j|}$$

Die Hauptquantenzahl n soll fortgelassen werden, wenn keine Mißverständnisse zu befürchten sind. Die an der Drehimpulsquantenzahl j angebrachten Zeichen $+$, $-$, die nur bei $j < n - \frac{1}{2}$ auftreten, sollen die Verschiebung nach positiven bzw. negativen Energien bei kleinen Feldstärken andeuten. Die erste Zahl (einschl. \pm) bezieht sich also auf das Verhalten bei kleinen Feldstärken, die zweite, die elektrische Quantenzahl n_F , auf dasjenige bei großen Feldstärken. Die vier in dem Termsymbol auftretenden Größen sind durch eine der Identitäten (8) miteinander verknüpft.

3. Aufstellung der Säkulardeterminanten

Eine Eigenfunktion $\psi_u^{(n)}$ des Operators H (vgl. (2)), die bei adiabatischem Einschalten des Feldes aus einer ungestörten Funktion des Niveaus mit der Hauptquantenzahl n hervorgeht (u soll einen Numerierungsindex bedeuten), läßt sich auf jeden Fall unter Verwendung von feldstärkeabhängigen Entwicklungskoeffizienten $a_{u'u}^{(n'n)}$ nach einem vollständigen System von ungestörten Funktionen der Paulischen Näherung $\psi_v^{(n')}$ entwickeln (n' jeweilige Hauptquantenzahl, v Numerierung innerhalb des Niveaus der Hauptquantenzahl n')

$$\psi_u^{(n)} = \sum_{u'}^{(n)} \psi_{u'}^{(n)} a_{u'u}^{(n)} + \sum_{n' \neq n} \sum_{u'}^{(n')} \psi_{u'}^{(n')} a_{u'u}^{(n'n)} \quad (9)$$

Es soll dabei stets $H_0 + H_1$ als ungestörter Hamiltonoperator und $H_2 + H_3$ als Störung betrachtet werden.

⁹⁾ F. Hund, Z. Physik **42**, 93 (1927); **52**, 601 (1928); J. v. Neumann u. E. Wigner, Physik. Z. **30**, 467 (1929).

¹⁰⁾ Vgl. auch Fußnote ⁴⁾, ⁵⁾.

Eine Reihe von Termen, nämlich diejenigen gleicher Hauptquantenzahl, liegen verhältnismäßig dicht beieinander, sie sind nahezu miteinander entartet, während diejenigen mit verschiedener Hauptquantenzahl wesentlich weiter voneinander entfernt sind. Hätten die Niveaus gleichen n -Wertes in Strenge ohne äußeres Feld die gleiche Energie, so würde die erste störungstheoretische Näherung, die Auswahl der an die Störung angepaßten Eigenfunktionen, die Berechnung einer Säkulardeterminante erfordern und zu einem linearen Starkeffekt (dem von Schrödinger errechneten) führen. In der zweiten Näherung wären die Niveaus mit $n' \neq n$ zu berücksichtigen, und man erhielte den quadratischen Starkeffekt (das in F quadratische Glied von (4)). In der vorliegenden Arbeit ist gerade die Tatsache wesentlich, daß die Niveaus gleichen n -Wertes nicht in Strenge zusammenfallen, und es sind die hierdurch hervorgerufenen Modifikationen des Schrödingerschen Ergebnisses zu errechnen. Solange dann der quadratische Effekt bei großen Feldstärken vernachlässigt werden darf, der, wie eben betont wurde, von der Mitberücksichtigung der Niveaus mit anderen Hauptquantenzahlen herrührt, genügt es, lediglich die verschiedenen Terme gleicher Hauptquantenzahl in Rechnung zu stellen. Man kann sich auf die „ n -Teilmatrix der Energiematrix“ beschränken.

Diese Beschränkung auf die n -Teilmatrix bedeutet, daß in (9) derjenige Anteil, der von $n' \neq n$ herrührt, als klein angesehen und fortgelassen wird. Statt $\varphi_u^{(n)}$ wird also ein angenähertes φ_u' errechnet, für das (mit möglicherweise ebenfalls abgeänderten Entwicklungskoeffizienten) gilt

$$\varphi_u^{(n)'} = \sum_{u'}^{(n)} \varphi_{u'}^{(n)} a_{u'u}^{(n)}. \quad (10)$$

Die vollständige Pauligleichung (1) ist mit diesem Ansatz natürlich nicht lösbar. Statt dessen ist die schwächere Forderung zu stellen

$$\int \varphi_v^{(n)'} * \mathbf{H} \varphi_u^{(n)'} d\tau = E_u \delta_{uv} \quad \text{für alle } v. \quad (11)$$

Die Energiewerte E_u ergeben sich dann (entsprechend der ersten störungstheoretischen Näherung bei vollständiger Entartung) aus der Säkulardeterminante

$$\text{Det} \left\{ \int \varphi_w^{(n)} * \mathbf{H} \varphi_w^{(n)} d\tau - E_u \delta_{ww'} \right\} = 0, \quad (12)$$

und die Entwicklungskoeffizienten $a_{u'u}^{(n)}$ in (10) errechnen sich bis auf einen gemeinsamen Normierungsfaktor als Unterdeterminanten zu einer beliebigen Zeile von (12).

Die ungestörten Funktionen, also die Eigenfunktionen von $\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$, sollen gleichzeitig als Eigenfunktionen der z -Komponente des Gesamtdrehimpulses gewählt werden. Sie haben die Gestalt, die bei Bethe⁴⁾ in Gl. (8, 27) angegeben ist¹¹⁾.

Die Matricelemente

$$H_{ww'}^{(n)} = \int \varphi_w^{(n)} * \mathbf{H} \varphi_{w'}^{(n)} d\tau \quad (13)$$

in (12) bestehen aus mehreren Anteilen, die für die so gewählten ungestörten Funktionen nachstehend angegeben werden.

1. Der Operator $\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$ ergibt als „ungestörter Operator“ Matricelemente, die nur in der Hauptdiagonale von null verschieden und dort durch (3) gegeben sind.

2. Die Matricelemente von \mathbf{H}_2 sind nur dann ungleich null, wenn die beiden zur Berechnung verwendeten Funktionen zum gleichen Eigenwert $\hbar m_j$ der z -

¹¹⁾ Genauer: In der vorliegenden Arbeit wurde für $l = j + \frac{1}{2}$ das (-1) -fache der bei Bethe angegebenen Funktionen gewählt.

Komponente des Gesamtdrehimpulses gehören. Es ergibt sich unter Verwendung von Bethe (l. c.) Gl. (8, 27), (39, 7) und (41, 5)

$$\left. \begin{aligned} (n, j, l, m_j | \mathbf{H}_2 | n, j+1, l+1, m_j) &= \frac{3}{2} \frac{n}{Z} e a F \frac{\sqrt{(j+1)^2 - m_j^2} \sqrt{n^2 - (l+1)^2}}{2(j+1)} \\ (n, j, l, m_j | \mathbf{H}_2 | n, j, l+1, m_j) &= -\frac{3}{2} \frac{n}{Z} e a F \frac{m_j \cdot \sqrt{n^2 - (l+1)^2}}{2(j+1)} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

mit $l = j - \frac{1}{2}$.

Alle andern Matricelemente verschwinden.

3. Die n -Teilmatrix von \mathbf{H}_2 verschwindet, da Matricelemente von \mathbf{p} für zwei beliebige Funktionen gleicher Hauptquantenzahl stets gleich null sind.

Es zeigt sich also, insbesondere als Folge von (14), daß die Säkulardeterminante (12) zerfällt in voneinander unabhängige Determinanten, die jeweils zu einem bestimmten Wert von m_j gehören. Daraus folgt zunächst, daß m_j während des ganzen Überganges von kleinen zu großen Feldstärken gequantelt bleibt. Es genügt sogar, sich auf die Untersuchung der Determinanten für positive m_j -Werte zu beschränken, da sich für negative m_j -Werte die gleichen Säkulardeterminanten ergeben. Denn die Matricelemente (14) stimmen, wenigstens bis auf das Vorzeichen, für positive und negative m_j überein. Vollständige Übereinstimmung der Matricelemente und damit Gleichheit der Entwicklungskoeffizienten $a_{u'}^{(n)}$ in (10) für positive und negative m_j -Werte kann erzielt werden, indem für negatives m_j und $l = j + \frac{1}{2}$ das Vorzeichen der Funktionen umgekehrt wird. Jeder Term ist infolge der beiden möglichen Vorzeichen von m_j mindestens zweifach entartet. Diese Entartung kann durch rein elektrische Felder nicht aufgehoben werden¹²⁾.

Die in dem vorangehenden Absatz mitgeteilten Ergebnisse lassen sich auch ohne Anwendung von (14) verstehen als Folge der Zylinder- und Spiegelungssymmetrie des Problems. Denn aus der Zylindersymmetrie um die z -Achse folgt, daß die z -Komponente des Drehimpulses gequantelt ist und nur Funktionen gleichen m_j -Wertes miteinander kombinieren. Aus der Spiegelungssymmetrie bezüglich einer beliebigen, die z -Achse enthaltenden Ebene ergibt sich die Gleichwertigkeit von „Rechtsumlauf“ und „Linksumlauf“, also die Unabhängigkeit des Ergebnisses vom Vorzeichen von m_j .

Um die Aufstellung und Zerlegung (Ausreduktion) der Säkulardeterminanten in übersichtlicher Form zu ermöglichen, sollen die Funktionen $\psi_u^{(n)}$ für $m_j > 0$ gemäß nachstehender Tabelle numeriert und geordnet werden.

u	1	2	3	4	5	6	7	8	9	...
m_j	$n - \frac{1}{2}$	$n - \frac{3}{2}$	$n - \frac{5}{2}$	$n - \frac{7}{2}$	$n - \frac{9}{2}$	$n - \frac{11}{2}$	$n - \frac{13}{2}$	$n - \frac{15}{2}$	$n - \frac{17}{2}$...
j	$n - \frac{1}{2}$	$n - \frac{1}{2}$	$n - \frac{3}{2}$	$n - \frac{3}{2}$	$n - \frac{5}{2}$	$n - \frac{5}{2}$	$n - \frac{7}{2}$	$n - \frac{7}{2}$	$n - \frac{9}{2}$...
l	$n - 1$	$n - 1$	$n - 1$	$n - 2$	$n - 1$	$n - 1$	$n - 2$	$n - 2$	$n - 3$...

Man erkennt daraus, daß zu gegebenem m_j genau $2(n - |m_j|)$ Funktionen gehören. Bei der Hauptquantenzahl n wird man also auf ein Säkulärproblem

¹²⁾ H. A. Kramers, Proc. K. Ned. Akad. Wet. **33**, 959 (1930).

1. Grades für $m_j = n - \frac{1}{2}$, 3. Grades für $m_j = n - \frac{3}{2}$, allgemein $(2k + 1)$. Grades für $m_j = n - \frac{2k+1}{2}$ und schließlich ein solches $(2n-1)$. Grades für $m_j = \frac{1}{2}$ geführt.

Nachstehend sind die Säkulardeterminanten und die algebraischen Gleichungen für die Energiewerte angegeben. Als Nullpunkt der Energieskala wurde dabei jeweils die ungestörte Lage des Niveaus $j = n - \frac{1}{2}$ gewählt. Es wurden folgende Abkürzungen benutzt

$$A = \frac{e \cdot a \cdot F}{\alpha^2 \frac{e^3}{2a}} \cdot Z^{-5}, \quad \xi = \frac{\delta E}{\alpha^2 \frac{e^3}{2a}} \cdot Z^{-4}. \quad (15)$$

δE stellt die Störungsenergie, bezogen auf den angegebenen Nullpunkt der Energieskala, dar.

Für $m_j = n - \frac{1}{2}$ (insbesondere also für den Grundzustand $n = 1$, $m_j = \frac{1}{2}$) lautet dabei die Gleichung (Säkulärproblem 1. Grades!) in jedem Falle $\xi = 0$. Der entsprechende Term zeigt also, wenigstens solange die Berücksichtigung der n -Teilmatrix ausreicht, keine feldstärkeabhängige Verschiebung.

$$\begin{aligned} \underline{n=2} \quad m_j = \frac{1}{2} \quad & \begin{vmatrix} -\xi & 0 & A\sqrt{6} \\ 0 & -\frac{1}{16} - \xi & -A\sqrt{3} \\ A\sqrt{6} & -A\sqrt{3} & -\frac{1}{16} - \xi \end{vmatrix} = 0 \\ & \xi^3 + \frac{1}{8} \xi^2 + \left(\frac{1}{256} - 9A^2 \right) \xi - \frac{3}{8} A^2 = 0 \end{aligned} \quad (16_1)$$

$$\begin{aligned} \underline{n=3} \quad m_j = \frac{3}{2} \quad & \begin{vmatrix} -\xi & 0 & \frac{9}{\sqrt{5}} A \\ 0 & -\frac{1}{162} - \xi & -\frac{9}{2\sqrt{5}} A \\ \frac{9}{\sqrt{5}} A & -\frac{9}{2\sqrt{5}} A & -\frac{1}{162} - \xi \end{vmatrix} = 0 \\ & \xi^3 + \frac{1}{81} \xi^2 + \left(\frac{1}{26244} - \frac{81}{4} A^2 \right) \xi - \frac{1}{10} A^2 = 0 \end{aligned} \quad (16_2)$$

$$\begin{aligned} m_j = \frac{1}{2} \quad & \begin{vmatrix} -\xi & 0 & 9\sqrt{\frac{3}{10}} A & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{162} - \xi & -\frac{3}{2\sqrt{5}} A & 3\sqrt{\frac{5}{2}} A & 0 \\ 9\sqrt{\frac{3}{10}} A & -\frac{3}{2\sqrt{5}} A & -\frac{1}{162} - \xi & 0 & 6A \\ 0 & 3\sqrt{\frac{5}{2}} A & 0 & -\frac{2}{81} - \xi & -3\sqrt{2} A \\ 0 & 0 & 6A & 3\sqrt{2} A & -\frac{2}{81} - \xi \end{vmatrix} = 0 \\ & \xi^5 + \frac{5}{81} \xi^4 + \left(\frac{11}{4 \cdot 3^7} - \frac{405}{4} A^2 \right) \xi^3 + \left(\frac{5}{81^3} - \frac{17}{5} A^2 \right) \xi^2 \\ & + \left(\frac{1}{81^4} - \frac{13}{5 \cdot 81} A^2 + \frac{81^2}{4} A^4 \right) \xi + \left(-\frac{1}{5 \cdot 3^7} A^2 + \frac{81}{5} A^4 \right) = 0 \end{aligned} \quad (16_3)$$

$$\begin{aligned}
 \underline{n=4} \quad m_j = \frac{5}{2} \quad & \begin{vmatrix} -\xi & 0 & 6\sqrt{\frac{6}{7}}A \\ 0 & -\frac{1}{768}-\xi & -\frac{6}{\sqrt{7}}A \\ 6\sqrt{\frac{6}{7}}A & -\frac{6}{\sqrt{7}}A & -\frac{1}{768}-\xi \end{vmatrix} = 0 \\
 & \underline{\xi^3} + \frac{1}{384}\xi^2 + \left(\frac{1}{9(256)^2} - \frac{36A^2}{(256)^2}\right)\xi - \frac{9}{224}A^2 = 0 \quad (16_1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_j = \frac{3}{2} \quad & \begin{vmatrix} -\xi & 0 & 6\sqrt{\frac{10}{7}}A & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{768}-\xi & -\frac{18}{5\sqrt{7}}A & \frac{12}{5}\sqrt{7}A & 0 \\ 6\sqrt{\frac{10}{7}}A & -\frac{18}{5\sqrt{7}}A & -\frac{1}{768}-\xi & 0 & \frac{24}{5}\sqrt{3} \\ 0 & \frac{12}{5}\sqrt{7}A & 0 & -\frac{1}{256}-\xi & -\frac{12}{5}\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \frac{24}{5}\sqrt{3}A & -\frac{12}{5}\sqrt{3}A & -\frac{1}{256}-\xi \end{vmatrix} = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \underline{\xi^5} + \frac{1}{96}\xi^4 + \left(\frac{22}{9(256)^2} - \frac{180A^2}{(256)^2}\right)\xi^3 + \left(\frac{1}{9(128)^3} - \frac{123}{112}A^2\right)\xi^2 \\
 & + \left(\frac{1}{9(256)^4} - \frac{2511}{175 \cdot 64}A^2 + \frac{(72)^2 A^4}{(256)^4}\right)\xi + \left(\frac{15}{7 \cdot (128)^3}A^2 - \frac{(144)^2}{35}A^4\right) = 0 \quad (16_2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{n=4} \quad m_j = \frac{1}{2} \quad & \begin{vmatrix} -\xi & 0 & 12\sqrt{\frac{3}{7}}A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{768}-\xi & -\frac{6}{5\sqrt{7}}A & \frac{6}{5}\sqrt{42}A & 0 & 0 & 0 \\ 12\sqrt{\frac{3}{7}}A & -\frac{6}{5\sqrt{7}}A & -\frac{1}{768}-\xi & 0 & \frac{36}{5}\sqrt{2}A & 0 & 0 \\ 0 & \frac{6}{5}\sqrt{42}A & 0 & -\frac{1}{256}-\xi & -\frac{4}{5}\sqrt{3}A & 4\sqrt{6}A & 0 \\ 0 & 0 & \frac{36}{5}\sqrt{2}A & -\frac{4}{5}\sqrt{3}A & -\frac{1}{256}-\xi & 0 & 2\sqrt{30}A \\ 0 & 0 & 0 & 4\sqrt{6}A & 0 & -\frac{3}{256}-\xi & -2\sqrt{15}A \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{30}A & -2\sqrt{15}A & -\frac{3}{256}-\xi \end{vmatrix} = 0
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{13}{384}\xi^3 + \left(\frac{247}{9 \cdot (256)^2} - \frac{504A^2}{(256)^2}\right)\xi^2 + \left(\frac{356}{9 \cdot (256)^3} - \frac{1269}{112}A^2\right)\xi^1 \quad (16_3)$$

$$+ \left(\frac{247}{9 \cdot (256)^4} - \frac{63351}{175 \cdot (64)^2}A^2 + \frac{294 \cdot 216A^4}{(256)^4}\right)\xi^0 + \left(\frac{26}{3 \cdot (256)^5} - \frac{4 \cdot 79259}{525 \cdot (128)^3}A^2 + \frac{216 \cdot 1679}{7 \cdot 64}A^4\right)\xi^0$$

$$+ \left(\frac{1}{(256)^6} - \frac{8 \cdot 106579}{525 \cdot (256)^4}A^2 + \frac{27 \cdot 80389}{175 \cdot 512}A^4 - \frac{6^3 A^6}{(256)^6}\right)\xi - \left(\frac{144 \cdot 9}{7 \cdot (256)^5}A^2 - \frac{36 \cdot 3691}{175 \cdot (64)^3}A^4 + \frac{27 \cdot 33}{28}A^6\right) = 0$$

4. Berechnung der Energiewerte

Aus den vorstehend mitgeteilten Gleichungen muß sich im Grenzfall großer Feldstärken der von Schrödinger unter Fortlassung der Feinstruktur errechnete Stark effekt ergeben. Das ist in der Tat der Fall. Bei starken Feldern wird nämlich die Energieänderung δE näherungsweise proportional zu der Feldstärke F (und damit ξ proportional zu A), und es genügt, in den Gleichungen nur die jeweils höchste Potenz von A beizubehalten.

Diese Glieder sind in (16) unterstrichen. Man erkennt dann als Lösung von (16), $\xi = 0, \pm 3A$ (entsprechend nach Multiplikation mit $\alpha^2 \frac{e^2}{2a} : \delta E = 0, \pm 3e a F$), als Lösung von (16₁) und (16₂) $\xi = 0, \pm \frac{9}{2} A, \pm 9A$ (wobei der letzte Wert nur Lösung von (16₂) ist) und als Lösung von (16₃) bis (16₆) $\xi = 0, \pm 6A, \pm 12A, \pm 18A$. Ein Vergleich mit dem in F linearen Gliede in (4) bestätigt die Richtigkeit dieser Ergebnisse und erlaubt zugleich, den einzelnen Lösungen Werte für die elektrische Quantenzahl n_F zuzuordnen.

Die vorgetragenen Überlegungen gelten für beliebige Werte der Kernladungszahl Z . Bei Durchführung zahlenmäßiger Rechnungen ist es jedoch zweckmäßig, sich auf $Z = 1$ (Wasserstoffatom) zu beschränken. Da die zu lösenden Gleichungen (16) nämlich ξ -Werte mit A -Werten verknüpfen, jedoch nach der Abhängigkeit der Größe δE von F gefragt ist, lassen sich die Ergebnisse für $Z = 1$ unter Verwendung von (15) mittels Multiplikation der Feldstärken bzw. Energieverschiebungen mit Z^3 bzw. Z^4 leicht für andere Z -Werte umrechnen.

Der zahlenmäßigen Rechnung wurden die in den Physikalischen Blättern¹³⁾ mitgeteilten Zahlenwerte der Naturkonstanten zugrunde gelegt. Die Umrechnungsformeln (15) lauten hiermit für $Z = 1$, wenn außerdem die Lage der Terme nicht in Energien, sondern in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ angegeben wird,

$$A = 7,304 \cdot 10^{-6} \frac{F}{\text{Volt cm}^{-1}}, \quad \frac{\delta \bar{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = 5,842 \cdot \xi. \quad (17)$$

Die Rechnung wurde für folgende Feldstärkewerte durchgeführt

$n = 2$	501,8	8029	$n = 3$	100,4	$n = 4$	25,1
	1003,6	9032		200,7		50,2
	2007,2	10036		301,1		100,4
	3010,8	12043		501,8		200,7
	4014	15054		1003,6		401,4
	5018	20072				602,1
	7025					

(alle Zahlen in Volt cm⁻¹)

Die eigenartige Wahl dieser Zahlen rührt daher, daß zunächst etwas abweichende Werte für die Naturkonstanten benutzt wurden.

Für die verschiedenen Feldstärkewerte wurden unter Benutzung von (17) die Koeffizienten der einzelnen Potenzen von ξ in den Gleichungen (16) berechnet und anschließend die Nullstellen der so gewonnenen algebraischen Gleichungen für ξ zahlenmäßig aufgesucht, wobei deren näherungsweise Lage nach den Überlegungen von Ziff. 2 bekannt war. Man kann sich die Rechnung etwas vereinfachen und gewinnt zugleich eine Kontrollmöglichkeit, wenn man die Tatsache benutzt, daß in den Gleichungen jeweils die zweithöchste Potenz von ξ mit einem

¹³⁾ Physikalische und chemische Konstanten. Phys. Bl. 2 (1946).

nicht von der Feldstärke abhängigen Faktor auftritt, daß also die Summe der Nullstellen feldstärkeunabhängig ist.

Um diese Veröffentlichung nicht mit zahlenmäßigem Material zu überlasten, soll das Ergebnis lediglich in den Abb. 1–3 dargestellt werden. Die berechneten Punkte sind in den Abbildungen nicht eingetragen, da eine Abweichung dieser Punkte von den Kurven im Rahmen des Abbildungsmaßstabes nicht zu erkennen sein würde.

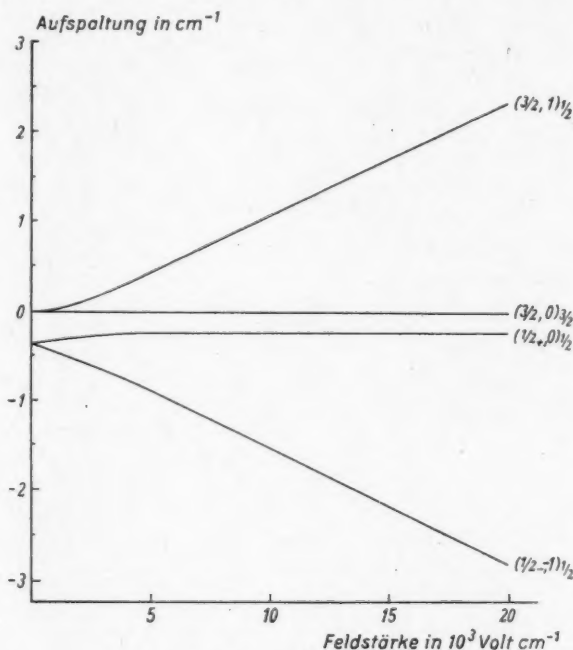


Abb. 1. Aufspaltung des Niveaus $n = 2$

Bethe (l. c.) gibt in seinem Handbuchartikel eine Kurve an, die Abb. 1 entspricht. Jedoch scheinen für sie keine genaueren zahlenmäßigen Rechnungen benutzt worden zu sein. Es dürfte sich lediglich um eine zeichnerische Interpolation der bereits von Rojansky (l. c.) angegebenen Reihenentwicklungen in den beiden Grenzfällen handeln.

Aus den den Niveaus beigegebenen Termbezeichnungen (vgl. S. 305) erkennt man die Richtigkeit der Zuordnungsregeln (8). Man ersieht aus den Abbildungen ferner, daß die Feinstrukturaufspaltung in allen durchgerechneten Fällen bei großen Feldstärken kleiner ist als die Aufspaltung ohne Feld. Es dürfte sich hierbei um eine allgemeine Regel handeln.

Bei Beachtung des Abszissenmaßstabes sieht man, daß das Übergangsgebiet mit wachsendem n in Übereinstimmung mit Ziff. 2 (speziell der Tabelle auf S. 304)

immer mehr in das Gebiet kleiner Feldstärken rückt. Darüber hinaus zeigt sich sogar, daß die in der Tabelle für $Z = 1$ angegebenen Zahlenwerte für dasjenige Gebiet, in dem sich die Niveaus hauptsächlich überkreuzen, kennzeichnend sind.

Man weiß heute, daß die Lage der Niveaus des Wasserstoffs infolge der Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld durch die Feinstrukturformel nicht richtig wiedergegeben wird¹⁴⁾, und daß insbesondere die S -Terme eine merkliche Verschiebung (Lamb-shift) zeigen. Die hierdurch bewirkte Änderung des Aufspaltungsbildes beträgt jedoch bei $n = 2$ höchstens etwa $0,03 \text{ cm}^{-1}$ (wegen Einzelheiten vgl. Fußn. ¹⁵⁾).

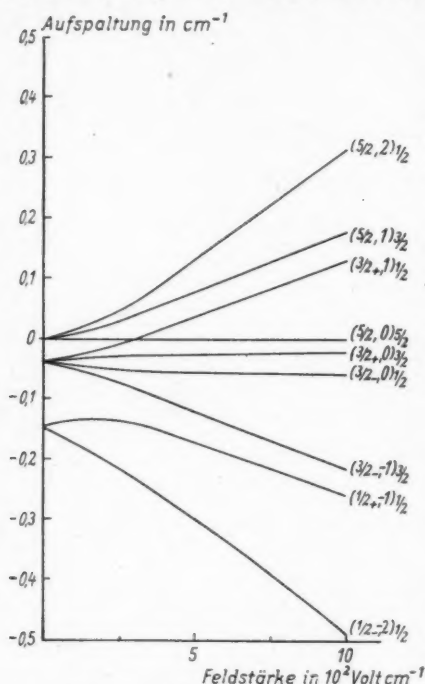


Abb. 2. Aufspaltung des Niveaus $n = 3$

5. Berechnung der Intensitäten

Der spektroskopischen Beobachtung von zum Leuchten angeregten Atomen sind im wesentlichen drei Größen zugänglich, nämlich (1.) die Frequenz, (2.) die Polarisation und (3.) die Intensität jeder Linie. Die Frequenz ergibt sich aus der Bohrschen Frequenzregel; Polarisation und Intensität lassen sich aus dem Matrixelement r_{ae} des Ortsvektors \mathbf{r} für den Übergang vom Anfangszustand a zum Endzustand e gewinnen. Insbesondere gilt, daß von einem zum Leuchten angeregten Gas in die Einheit des Raumwinkels der Beobachtungsrichtung \mathbf{e} (Einheitsvektor) in der Zeiteinheit folgende Energie als elektrische Dipolstrahlung ausgesandt wird:

$$I = \frac{8\pi^3 e^2}{c^3} N_a \nu_{ae}^4 ([\mathbf{e} \mathbf{r}_{ae}], [\mathbf{e} \mathbf{r}_{ae}^*]). \quad (18)$$

N_a bedeutet dabei die Zahl der im Anfangszustand a befindlichen Atome und ν_{ae} die Übergangsfrequenz.

Die durch das Feld geänderten Matrixelemente lassen sich leicht mittels der ungestörten Matrixelemente und der Entwicklungskoeffizienten $a_{u'u}^{(n)}$ (vgl. (10)) berechnen. Wesentlich schwieriger, aber für genaue Aussagen über die Intensitäten wesentlich, ist es, die Anzahlen N_a der in den einzelnen Anfangszuständen befind-

¹⁴⁾ W. E. Lamb jr. u. R. C. Retherford, *Physic. Rev.* **72**, 241 (1947); H. A. Bethe, *Physic. Rev.* **72**, 339 (1947); T. A. Welton, *Physic. Rev.* **74**, 1157 (1948).

¹⁵⁾ G. Lüders, *Z. Naturforschg.* **5a**, 608 (1950).

lichen Atome (oder wenigstens die auf die verschiedenen Teilniveaus fester Hauptquantenzahl entfallenden relativen Anzahlen) anzugeben, da sie in komplizierter Weise von den Anregungsbedingungen abhängen.

Meist wird bei Intensitätsberechnungen, z. B. bei den ersten Rechnungen über den Starkeffekt durch Schrödinger (l. c.) vorausgesetzt, daß die verschiedenen energetisch benachbarten Niveaus gleich stark besetzt sind. Diese Annahme soll wegen fehlender Kenntnis der genauen

Anregungsbedingungen auch in dieser Arbeit gemacht werden. Man muß sich aber darüber im klaren sein, daß man ein sehr genaues Übereinstimmen der so berechneten Intensitätsverteilung mit dem Experiment im allgemeinen nicht erwarten darf. Man findet diese Frage genauer diskutiert bei Bethe¹⁶⁾.

Auch die Intensitätsrechnungen gelten ohne weiteres für von 1 verschiedene Werte von Z , wenn nur die entsprechend abgeänderten Feldstärke- und Wellenzahlwerte benutzt werden.

Indem also gleiche Besetzungszahl für die verschiedenen Ausgangsniveaus mit gleicher Hauptquantenzahl n angenommen wurde, wurden zunächst Übergangsintensitäten für die unterste Lymanlinie (Übergang $n = 2 \rightarrow n = 1$) errechnet. Die feldstärkeabhängige Verschiebung der einzelnen Linien ist dabei

allein durch die Änderung der Energie des Anfangszustandes gegeben (vgl. Abb. 1).

In Abb. 4 sind Aufspaltungsbilder der untersten Lymanlinie für Feldstärken von 0, 2000, 5000, 10000 und 20000 Volt cm^{-1} (genau genommen für die auf S. 310 angegebenen Feldstärkewerte) dargestellt. Die einzelnen senkrechten Striche bedeuten Spektrallinien. Die Länge der Striche ist ein Maß für die Intensität der einzelnen Linien. Nach oben ist die Polarisation parallel zum Feld, nach unten diejenige senkrecht zum Feld aufgetragen. Dabei ist die Beobachtungsrichtung hier wie bei allen Intensitätsrechnungen dieser Arbeit senkrecht zum Feld gewählt. In waagerechter Richtung ist die Lage der einzelnen Linien (in Wellenzahlen) aufgetragen. Als oberstes Aufspaltungsbild ist das vom Felde nicht beeinflusste Dublett der Linie $n = 2 \rightarrow n = 1$ eingezeichnet.

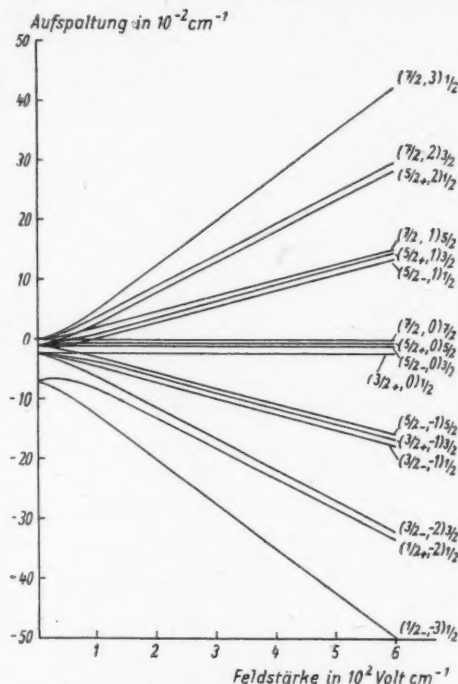


Abb. 3. Aufspaltung des Niveaus $n = 4$

¹⁶⁾ Vgl. Fußnote ⁶⁾, Ziffer 44.

Die Lage der einzelnen Linien ist durch die Ausgangsniveaus gekennzeichnet, da das Endniveau keine Feinstruktur und im untersuchten Bereich keinen Stark-effekt zeigt. Die Komponenten sind gemäß folgender Tabelle numeriert

Nr.	1	2	3	4
Ausgangsniveau	$2(\frac{1}{2}-, -1)_{\frac{1}{2}}$	$2(\frac{1}{2}+, 0)_{\frac{1}{2}}$	$2(\frac{3}{2}, 0)_{\frac{1}{2}}$	$2(\frac{3}{2}, 1)_{\frac{1}{2}}$

Man erkennt aus der Abbildung, in Übereinstimmung mit den allgemeinen Überlegungen, daß sich in dem dargestellten Feldstärkeintervall die Intensität der einzelnen Linien mit dem Felde ändert. Bei kleinen Feldstärken zeigen alle Linien

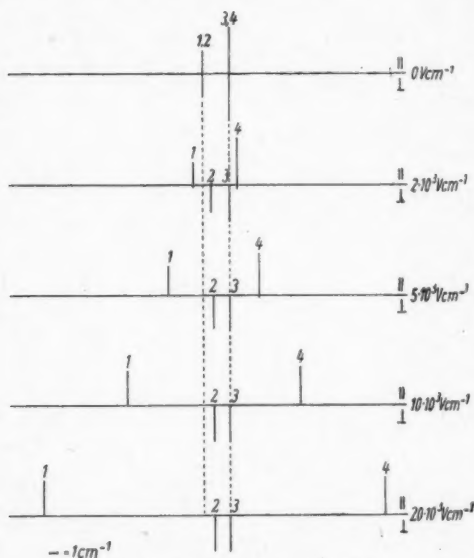


Abb. 4. Aufspaltungsbilder des Überganges
 $n = 2 \rightarrow n = 1$

(Unten links lese man $0,1 \text{ cm}^{-1}$ statt 1 cm^{-1} ; vgl. Abb. 1)

Feldern tritt eine Entkopplung von Spin und Bahn ein. Die Eigenfunktionen sind dann ein Produkt einer Koordinatenfunktion mit bestimmtem m_l und einer Spinfunktion mit bestimmtem $m_s (= \pm \frac{1}{2})$. Natürlich gilt

$$m_j = m_l + m_s. \quad (19)$$

Übergänge zwischen Niveaus mit verschiedenem m_s finden, wenigstens als elektrische Dipolstrahlung, nicht statt, jedoch möglicherweise als magnetische Dipolstrahlung. Derartige Linien verschwinden also bei großen Feldstärken.

Aus Abb. 4 kann man weiter entnehmen, daß während der Intensitätsverlagerung die gesamte senkrecht polarisierte und die gesamte parallel polarisierte Intensität in Übereinstimmung mit dem Satz von der spektroskopischen Stabilität

— dies ist kein allgemeiner Sachverhalt, sondern gilt speziell für die unterste Lymanlinie — sowohl parallele als auch senkrechte Polarisation. Die eine der beiden Polarisationsrichtungen tritt jeweils mit zunehmendem Felde mit immer schwächerer Intensität auf, um schließlich ganz zu verschwinden (man beachte die geringfügige Verlängerung der einzelnen Striche in das Gebiet jeweils anderer Polarisationsrichtung!). Bei großen Feldstärken leuchten alle Linien mit gleicher Intensität (auch dies ist eine spezielle Eigenschaft des Überganges $n = 2 \rightarrow n = 1$).

Das Verschwinden der Hälfte der Feinstrukturkomponenten bei großen Feldstärken ist dagegen ein allgemein gültiger Sachverhalt. Denn bei starken

dauernd konstant sind. Es sei besonders auf die senkrecht polarisierte, unverschobene und mit konstanter Intensität leuchtende Linie 3 hingewiesen.

Die unterste Lymanlinie wurde eingehend diskutiert, weil die Verhältnisse dort besonders einfach und durchsichtig liegen. Von größerem praktischen Interesse ist wegen der vorliegenden Messungen der Starkeffekt an H_β . Um außerordentlich mühsame Rechenarbeit zu ersparen, wurden die Entwicklungskoeffizienten (im wesentlichen also geeignete Unterdeterminanten der Säkulardeterminanten) bei $n = 4$ nicht für verschiedene Feldstärken ermittelt. Es wurden in allen Fällen die Entwicklungskoeffizienten im Grenzfall großer Feldstärken benutzt, die kurz als „asymptotische Entwicklungskoeffizienten“ bezeichnet werden

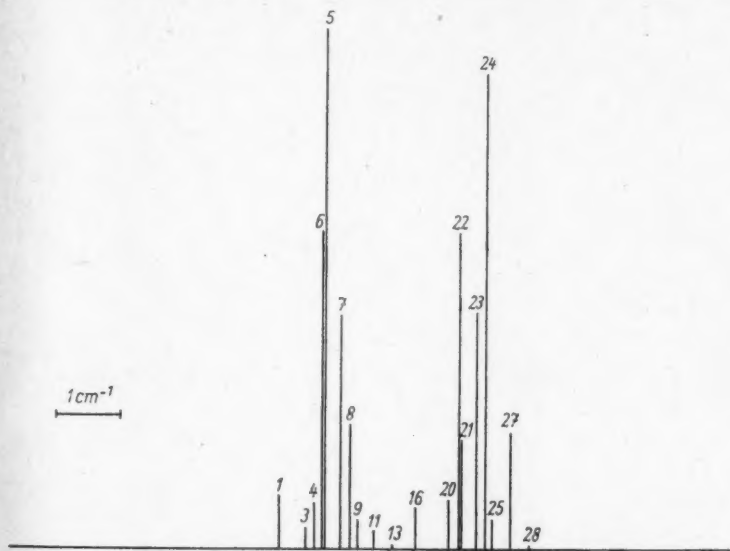


Abb. 5. Aufspaltungsbild H_β , Polarisation \parallel Feld, $F = 2000 \text{ Volt cm}^{-1}$

sollen¹⁷⁾. Bei $n = 4$, $Z = 1$ beträgt nämlich die Übergangsfeldstärke nach der Tabelle auf S. 304 nur 100 Volt cm^{-1} . Daher dürften die Entwicklungskoeffizienten bei Feldstärken von 1000 Volt (dem niedrigsten Feldstärkewert, für den Intensitätsrechnungen ausgeführt wurden) und mehr nur noch wenig feldstärkeabhängig sein.

¹⁷⁾ Zusatz bei der Korrektur: Bei Verwendung asymptotischer Entwicklungskoeffizienten ergeben sich die Funktionen des Anfangszustandes als ein Produkt einer Spinfunktion und einer Bahnfunktion [vgl. Gl. (19)], wobei die Bahnfunktion eine der bei Separation der spinfreien Schrödingergleichung in parabolischen Koordinaten auftretenden Eigenfunktionen ist. Die Berücksichtigung dieser Tatsache erlaubt, die Rechnung für beliebige Linien der Balmerreihe unter Benutzung der Matrixelemente für parabolische Separation so zu vereinfachen, daß sich geschlossene Ausdrücke für die Intensitäten ergeben, in die nur noch die Entwicklungskoeffizienten

⁽¹⁸⁾ $a_{n,n}$ (für $n = 2$) und die Besetzungszahlen N_n der Anfangszustände einzusetzen sind. Hierauf soll gegebenenfalls in einer späteren Mitteilung eingegangen werden.

Außerdem lohnt sich eine übermäßig genaue Berechnung der Intensitäten ohnehin nicht, da, wie am Anfang der Ziffer bemerkt, die Anregungsbedingungen nicht genau bekannt sind.

Relative Linienintensitäten für die einzelnen Teillinien von H_β wurden für 13 Feldstärkewerte zwischen 1000 und 20000 Volt cm^{-1} berechnet. In den Abb. 5–7 wird für drei Feldstärken der parallel zum Felde polarisierte Anteil, der in den Messungen von Steubing und Junge (l. c.) untersucht worden ist, und in Abb. 8–10 entsprechend der senkrecht zum Felde polarisierte Anteil dar-

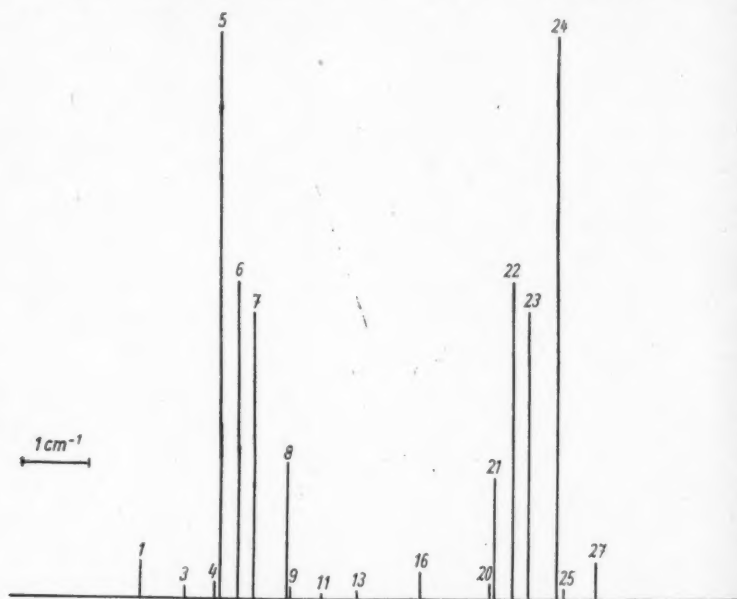


Abb. 6. Aufspaltungsbild H_β , Polarisation \parallel Feld, $F = 4000$ Volt cm^{-1}

gestellt. Die Feinstruktur des Niveaus $n = 4$ wurde vernachlässigt, d. h. die Lage der Ausgangsniveaus wurde aus dem in F linearen Gliede von (4) entnommen und die Intensitäten der von den verschiedenen Feinstrukturkomponenten eines Niveaus mit bestimmtem n_F ausgehenden, zu dem gleichen Endniveau führenden Linien wurden zusammengefaßt. Die einzelnen Linien der Abb. sind also durch den n_F -Wert des Ausgangsniveaus $n = 4$ und das vollständige Termsymbol (vgl. S. 305) des Endniveaus $n = 2$ gekennzeichnet. Die einzelnen Linien sind in den Abbildungen gemäß nachfolgender Tabelle nummeriert.

In Klammern sind — im Sinne einer bei dem Starkeffekt geläufigen Komponentenbezeichnung — die Differenzen der Werte $n \cdot n_F$ für Anfangs- und Endzustand angegeben. Gleiche Werte dieser Differenz bedeuten, daß die entsprechenden Linien bei großen Feldstärken die Feinstruktur ein- und derselben Stark-effektkomponente (im üblichen Sinne gemeint) bilden.

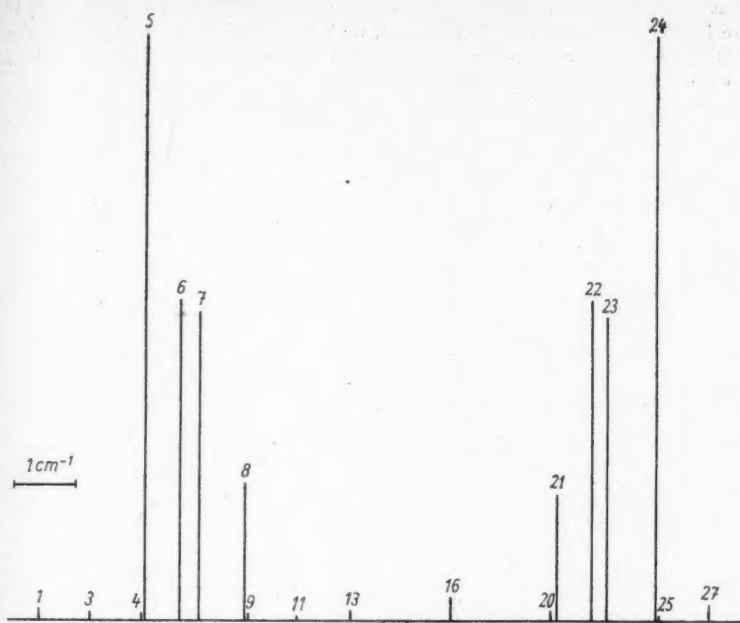


Abb. 7. Aufspaltungsbild $H\beta$, Polarisation \parallel Feld, $F = 6000 \text{ Volt cm}^{-1}$

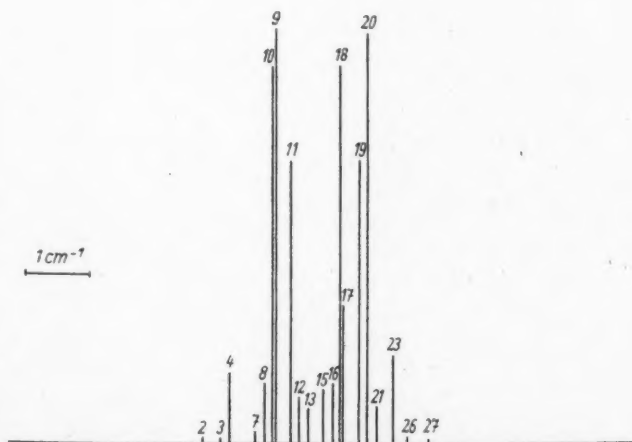


Abb. 8. Aufspaltungsbild $H\beta$, Polarisation \perp Feld, $F = 2000 \text{ Volt cm}^{-1}$

Einige Komponenten erscheinen jeweils in den Abbildungen nicht, teils, weil ihre Intensität sehr gering ist, teils auch, weil sie in der betreffenden Polarisationsrichtung, wenigstens wenn für $n = 4$ mit den asymptotischen Entwicklungskoeffizienten gerechnet werden darf, überhaupt nicht auftreten.

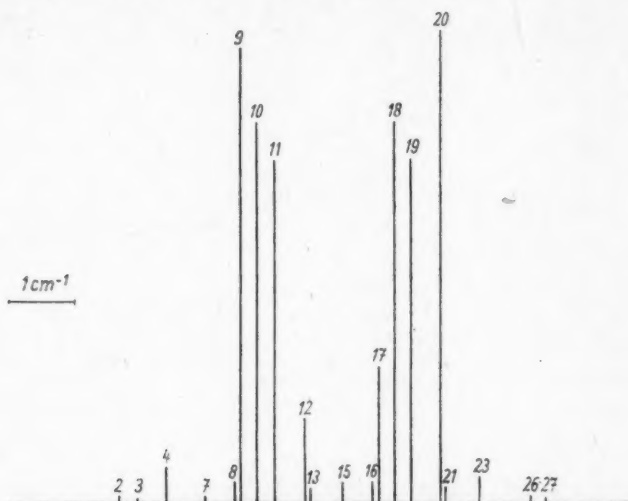


Abb. 9. Aufspaltungsbild $H\beta$, Polarisation \perp Feld, $F = 4000 \text{ Volt cm}^{-1}$

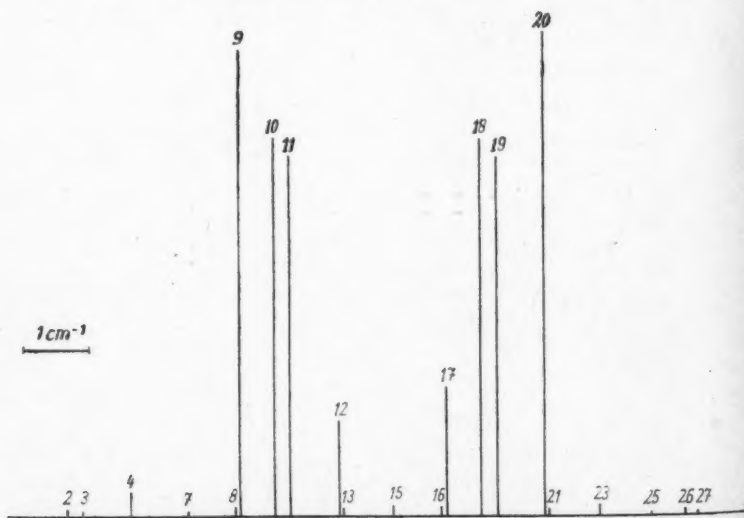


Abb. 10. Aufspaltungsbild $H\beta$, Polarisation \perp Feld, $F = 6000 \text{ Volt cm}^{-1}$

	Anfangszustände						
	$n = 4$ $n_F = -3$	$n = 4$ $n_F = -2$	$n = 4$ $n_F = -1$	$n = 4$ $n_F = 0$	$n = 4$ $n_F = +1$	$n = 4$ $n_F = +2$	$n = 4$ $n_F = +3$
Endzustände							
$2(\frac{3}{2}, 0)_{\frac{1}{2}}$	2 (-12)	6 (-8)	10 (-4)	14 (0)	18 (4)	22 (8)	26 (12)
$2(\frac{3}{2}, 1)_{\frac{1}{2}}$	1 (-14)	4 (-10)	8 (-6)	12 (-2)	16 (2)	20 (6)	24 (10)
$2(\frac{3}{2}, 0)_{\frac{3}{2}}$	3 (-12)	7 (-8)	11 (-4)	15 (0)	19 (4)	23 (8)	27 (12)
$2(\frac{3}{2}, -1)_{\frac{1}{2}}$	5 (-10)	9 (-6)	13 (-2)	17 (2)	21 (6)	25 (10)	28 (14)

Zur Orientierung ist unterhalb jedes Aufspaltungsbildes die Lage der, wiederum bei Vernachlässigung der Feinstruktur von $n = 4$, sich ergebenden Komponenten der Linie bei Abschaltung des äußeren Feldes eingezeichnet.

Auf eine ausführliche Diskussion der Aufspaltungsbilder soll verzichtet werden. Man erkennt, daß sich bei zum Felde paralleler Polarisation bereits bei 2000 Volt cm^{-1} deutlich ein rechter und ein linker Schwerpunkt gebildet hat, der aber im Experiment durch sekundäre Einflüsse verwischt werden kann. Diese deutliche Trennung in „rechts“ und „links“ rührt daher, daß keine parallel zum Felde polarisierten Linien von dem Niveau $n = 4$, $n_F = 0$ ausgehen. Die rechte Liniengruppe nimmt ihren Ausgang von Niveaus mit $n_F > 0$, die linke von solchen mit $n_F < 0$.

6. Vergleich mit den Messungen von Steubing und Junge

Steubing und Junge haben ihre Messungen²⁾ mittels der Kanalstrahlmethode bei Feldern von 0 bis 20000 Volt cm^{-1} an den Linien H_β und H_γ des Wasserstoffs durchgeführt. Die Beobachtung des emittierten Lichtes fand senkrecht zur Feldrichtung und senkrecht zur Flugrichtung der Kanalstrahlen statt. Ausgemessen wurde lediglich der parallel zum Felde polarisierte Anteil des emittierten Lichtes.

Das Hauptergebnis der Arbeit wird man darin sehen dürfen, daß bei Feldern von 2000 Volt cm^{-1} und weniger keinerlei Starkeffektaufspaltung beobachtet wurde. Bereits ein flüchtiger Blick auf Abb. 5 unter Beachtung der nach unten eingezeichneten Lage der Linie ohne Feld zeigt, daß dieser Befund mit der üblichen Theorie des Starkeffektes wohl kaum verstanden werden kann.

Wesentlich schwieriger als diese qualitative Aussage ist ein quantitativer Vergleich der Messungen mit den Berechnungen, da, wie bereits in Ziff. 5 betont wurde, die Anregungsbedingungen für die Linien nicht bekannt sind. In der Arbeit von Steubing und Junge wird die „Aufspaltung“ als Funktion der Feldstärke in Tabellen und Abbildungen angegeben. Hierfür wurden die Aufnahmen des Spektrums unter dem Mikroskop ausgewertet. Oberhalb 4000 Volt cm^{-1} wurde als Aufspaltung der Abstand des rechten vom linken Linienschwerpunkt gemessen. Bei Feldstärken von weniger als 4000 Volt cm^{-1} wurde dagegen unter Aufspaltung die Differenz der „Linienbreiten“ mit und ohne Feld verstanden.

Die Ermittlung des rechten und linken Linienschwerpunktes läßt sich unter der Annahme gleicher Besetzungswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Ausgangsniveaus rechnerisch nachbilden, indem einerseits der Intensitätsschwerpunkt der Linien mit Ausgangs- $n_F > 0$ und andererseits derjenige der Linien mit Ausgangs- $n_F < 0$ errechnet wird. Dabei ist unter dem Intensitätsschwerpunkt ($\bar{\nu}_S$) einer

Gruppe von Linien die Größe

$$\bar{\nu}_s = \frac{\sum_k I_k \bar{\nu}_k}{\sum_k I_k} \quad (20)$$

mit $\bar{\nu}_k$ als Lage (in Wellenzahlen) und I_k als Intensität der einzelnen Linie verstanden. Die Summen in Zähler und Nenner sind über die Linien der Gruppe erstreckt. Zur Veranschaulichung vgl. Abb. 5–7. So läßt sich aus der Theorie feststellen, welche Aufspaltung (= Differenz der Schwerpunkte) für Feldstärken $> 4000 \text{ Volt cm}^{-1}$ erwartet werden sollte. Dagegen sind „Linienbreite“ und „Differenz von Linienbreiten“ Begriffe, die der rechnerischen Erfassung ohne nähere Angaben nur schwer zugänglich sind. Man sollte erwarten, daß ein gewisses Maß, allerdings nicht das experimentell hier benutzte, auch bei kleineren Feldern

als $4000 \text{ Volt cm}^{-1}$ durch die Differenz der beiden Schwerpunkte gegeben ist.

In Abb. 11, die der Arbeit von Steubing und Junge entnommen ist, sind die Meßergebnisse an H_β aufgetragen. In der gleichen Abbildung ist eine gestrichelte Linie eingezeichnet, die die Schwerpunktdifferenz unter der Annahme wiedergibt, daß bei den untersuchten Feldstärken bereits mit der Schrödingerschen Intensitätsverteilung, die eigentlich erst bei wesentlich stärkeren Feldern

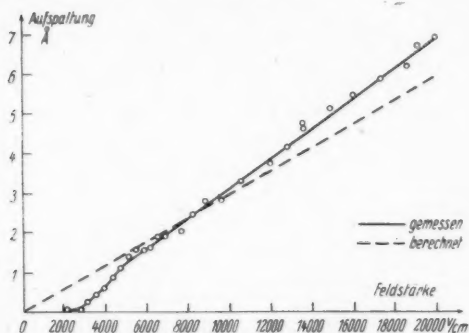


Abb. 11. Aufspaltung von H_β (Polarisation \parallel Feld) nach Messungen von Steubing und Junge

gilt, gerechnet werden kann. Obwohl die Annahme der Schrödingerschen Intensitätsverteilung wegen der Feldstärkeabhängigkeit der einzelnen Linienintensitäten nur in sehr grober Näherung zutrifft, ergibt doch die Schwerpunktermittlung unter Berücksichtigung der durch die Feinstruktur des Niveaus $n = 2$ veränderten Lage- und Intensitätswerte der Linien, aber unter Fortlassung des Einflusses der Lamb-shift und unter Vernachlässigung der Feinstruktur und der Feldstärkeabhängigkeit der Eigenfunktionen des Niveaus $n = 4$, daß die Schwerpunktkurve überraschenderweise mit der Schrödingerschen Schwerpunktkurve (also der gestrichelten Geraden in Abb. 11) mindestens von $1000 \text{ Volt cm}^{-1}$ an aufwärts bis auf Bruchteile eines Promill übereinstimmt. Bei noch kleineren Feldstärken wäre zu berücksichtigen, daß sich auch die Wellenfunktionen des Niveaus $n = 4$ mit der Feldstärke ändern, und es wären umfangreiche weitere Rechnungen erforderlich.

Das von Steubing und Junge beobachtete praktische Verschwinden der Aufspaltung bei $2000 \text{ Volt cm}^{-1}$ läßt sich den Rechnungen also nicht entnehmen. Allerdings muß beachtet werden, daß mit gleicher Besetzungswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Ausgangsniveaus gerechnet wurde. Man muß sich darüber klar sein, daß diese Annahme nicht in Strenge erfüllt ist. Außerdem wurde bei

den Rechnungen für Feldstärken von weniger als $4000 \text{ Volt cm}^{-1}$ unter Aufspaltung etwas anderes als im Experiment verstanden. Trotzdem erscheint es ausgeschlossen, daß selbst bei weitgehend anderen Besetzungszahlen das Verschwinden der Aufspaltung theoretisch verstanden werden kann.

Herrn Prof. Dr. W. Lenz danke ich herzlich für das Interesse, daß er der vorliegenden Arbeit gewidmet hat. Herrn Prof. Dr. W. Steubing und Herrn Dr. W. Junge möchte ich dafür danken, daß sie mich die Ergebnisse ihrer Untersuchungen bereits vor der Veröffentlichung kennenlernen ließen.

Hamburg, Institut für Theoretische Physik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1950.)

Über die Zustandsänderung durch den Meßprozeß

Von Gerhart Lüders

Inhaltsübersicht

Die statistische Transformationstheorie enthält nicht nur Vorschriften für die Berechnung von Meßwahrscheinlichkeiten sondern bedarf zur Abrundung einer Aussage über die Zustandsänderung durch den Meßprozeß. Ein durch J. v. Neumann vorgeschlagener Ansatz hierfür wird diskutiert und abgelehnt. Es wird ein Ansatz für die Zustandsänderung, der im wesentlichen mit der „Ausreduktion der Wellenfunktion“ identisch ist, vorgelegt. Er erlaubt eine Vertiefung des Begriffs der Verträglichkeit von Messungen. Schließlich werden Messungen an Zuständen, die Nebenbedingungen zu erfüllen haben, betrachtet.

1. Einleitung

Die Vorschriften der „statistischen Transformationstheorie“ erlauben bekanntlich, bei Kenntnis des „Zustandes“ einer Gesamtheit gleichartiger und unabhängiger Systeme Voraussagen über den statistischen Ausfall einer beliebigen Messung zu machen. Der Zustand selbst ist einerseits zeitlichen Änderungen gemäß der Schrödingergleichung, andererseits aber auch Änderungen infolge der an der Gesamtheit vorgenommenen Meßprozesse unterworfen. Der Zustand einer Gesamtheit kann überhaupt nur auf Grund vorausgegangener Meßprozesse bekannt sein. Um die statistische Transformationstheorie zu einem abgeschlossenen und widerspruchsfreien Ganzen zu machen, ist es daher unumgänglich notwendig, diese zu ergänzen durch eine Aussage über die Veränderung eines quantentheoretischen Zustandes durch den Meßprozeß.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu betonen, daß sich Aussagen über die Veränderung eines Zustandes durch Messung nicht bereits aus der Quantentheorie selbst ergeben, indem man das Meßgerät in die Schrödingergleichung einbezieht. Durch die Messung, den Akt der Kenntnisnahme, kommt ein Element hinzu, das in den Formulierungen der Quantentheorie nicht bereits enthalten ist.

Der Ansatz für die Zustandsänderung durch Messung ist naheliegend — und wohl allgemein als richtig anerkannt — wenn es sich um die Messung einer Größe mit einfachen Eigenwerten handelt (zwischen Größen und den zugeordneten Operatoren soll im folgenden nicht unterschieden werden). Sofern es sich dagegen um eine Messung entarteter Größen handelt, besteht einerseits — wenigstens für Ortsmessungen — die Aussage von der „Ausreduktion der Wellenfunktion“¹⁾ und andererseits ein Ansatz von J. v. Neumann²⁾. Dessen Überlegungen glaubt sich der Verfasser aber nicht anschließen zu dürfen, wie noch im einzelnen darzulegen

¹⁾ Vgl. z. B. W. Pauli in Hdb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. 24/1, S. 83, Berlin 1933; insbes. Ziffer 9.

²⁾ J. v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin 1932.

sein wird. Es muß jedoch betont werden, daß die ganze Problemstellung dem Verfasser erst durch das Studium des J. v. Neumannschen Werkes deutlich wurde, und daß auch der hier vorzulegende Ansatz für die Änderung eines quantenphysikalischen Zustandes durch den Meßprozeß fortgesetzt die durch J. v. Neumann bereitgestellten mathematischen Hilfsmittel verwendet.

Der Ansatz, mit dem in der vorliegenden Arbeit bekannt gemacht werden soll, ist im wesentlichen identisch mit der „Ausreduktion der Wellenfunktion“. Er erlaubt zwei neue, wenigstens im Gedankenexperiment nachprüfbare Kennzeichnungen der Verträglichkeit von Messungen und damit eine Vertiefung dieses Begriffs vom physikalischen Standpunkt aus.

1. An einer Gesamtheit werde eine Größe R gemessen und diejenige Teilgesamtheit, die einen bestimmten Meßwert r_k liefert, ausgesondert. Unmittelbar anschließend (so daß also von der Veränderung des Zustandes gemäß der Schrödingergleichung abgesehen werden kann) werde an dieser Teilgesamtheit die Größe S gemessen und die Teilgesamtheit, die den Meßwert s_j liefert, aussortiert. Die Messung der Größe R und diejenige der Größe S sollen miteinander verträglich genannt werden, wenn eine nachfolgende R -Messung mit Sicherheit den Meßwert r_k liefert, einerlei, wie der Zustand der Gesamtheit vor der ersten R -Messung war. Durch Ausführung einer genügenden Anzahl von Messungen, die in dem hier definierten Sinne paarweise miteinander verträglich sind, läßt sich eine „Maximalbeobachtung“ im Sinne von Dirac durchführen und ein „reiner Zustand“ herstellen und aussondern.

2. Die zweite Kennzeichnung der Verträglichkeit von Messungen handelt von Messungen ohne nachfolgende Aussonderung von Teilgesamtheiten. In diesem zweiten Sinne sollen die Messungen zweier Größen R und S miteinander verträglich genannt werden, wenn durch die Dazwischenschaltung der R -Messung (ohne anschließende Aussonderung) der Ausfall der S -Messung nicht beeinflußt wird. Die Messungen können dabei zu verschiedenen Zeiten stattfinden.

Unter Verwendung des vorgelegten Ansatzes für die Zustandsänderung durch Messung kann geprüft werden, welche mathematischen Bedingungen die Operatoren R und S zu erfüllen haben, damit Verträglichkeit der Messungen im 1. und 2. Sinn gewährleistet ist. Es zeigt sich, daß für beide Arten der Verträglichkeit genau die Vertauschbarkeit der Operatoren R und S notwendig und hinreichend ist. Die mathematische Beweisführung soll dabei rein algebraisch durchgeführt werden. Analytische Probleme wie die Frage nach dem Existenzbereich der Operatoren sollen unberücksichtigt bleiben.

Schließlich werden Messungen an Systemen betrachtet, deren Zustand durch Nebenbedingungen eingeschränkt ist (z. B. Systeme gleichartiger Teilchen und die Quantenelektrodynamik in der Formulierung von Fermi). Es scheint dem Verfasser wesentlich zu sein, daß nicht nur nachgewiesen wird, daß die Nebenbedingung bei einer zeitlichen Änderung des unbeobachteten Systems gemäß der Schrödingergleichung gewahrt bleibt, sondern daß sie auch noch nach Ausführung eines Meßprozesses erfüllt ist. Damit tritt bei derartigen Systemen eine Einschränkung der „erlaubten“ — und das heißt wohl: physikalisch möglichen — Messungen auf.

2. Ansatz für die Zustandsänderung

Entsprechend den Betrachtungen von J. v. Neumann (l. c.) sollen die Überlegungen nicht auf „reine Zustände“, die sich durch einen Zustandsvektor („Wellen-

funktion“) ψ kennzeichnen lassen, beschränkt, sondern auf „Gemische“ ausgedehnt werden. Wenn man Messungen ohne nachfolgende Aussonderung (vgl. unten) einbezieht, ist das sogar unumgänglich notwendig. Dem Zustand einer beliebigen Gesamtheit gleichartiger und voneinander unabhängiger Systeme ist eindeutig ein positiver und normierter³⁾ hermitescher Operator Z zugeordnet.

Der der Größe R zugeordnete Operator besitze die folgende Spektraldarstellung

$$R = \sum r_k P_k \quad (1)$$

wobei die r_k die Eigenwerte (Meßwerte) darstellen und für die Projektionsoperatoren gilt

$$P_j P_k = \delta_{jk} P_k, \quad (2a)$$

$$\sum P_k = 1. \quad (2b)$$

(Zur Vereinfachung der Behandlungsweise sei angenommen, daß alle auftretenden Operatoren reine Punktspektren besitzen). Nach J. v. Neumann errechnet sich die Wahrscheinlichkeit $w(r_k, Z)$ dafür, daß der Wert r_k an den einzelnen Systemen der durch den Operator Z repräsentierten Gesamtheit gemessen wird, zu

$$w(r_k, Z) = \text{Sp}(P_k Z). \quad (3)$$

Sie ist also allein durch den Zustand (Z) und den zu dem Meßwert r_k gehörigen Projektionsoperator (Teilraum des Hilbertschen Raumes) bestimmt. Seine Rechtfertigung findet der Ansatz (3) — wenigstens bisher — nur teilweise durch das Experiment, hauptsächlich jedoch durch seine zwingende Einfachheit.

Wird jetzt der Zustand der Gesamtheit nach der Messung betrachtet, so kann man entweder diejenige Teilgesamtheit, die einen bestimmten Meßwert, z. B. r_k , liefert, ausgesondert denken (Messung mit nachfolgender Aussonderung von r_k) oder man denkt sich die vollständige Gesamtheit nach dem Meßprozeß wieder zusammengefaßt (Messung mit nachfolgender Zusammenfassung).

In zwei speziellen Fällen scheint Einhelligkeit darüber zu bestehen, in welcher Weise der Zustand einer Gesamtheit durch den Meßprozeß verändert wird:

1. Ist der Eigenwert r_k einfach (d. h. $\text{Sp } P_k = 1$), so geht Z bei Messung von R und nachfolgender Aussonderung von r_k über in

$$Z'_k = P_{[r_k]} \cdot \text{Sp}(P_{[r_k]} Z) \quad (4)$$

mit

$$R \psi_k = r_k \psi_k. \quad (5)$$

Der Spurausdruck stellt nach (3) die relative Häufigkeit dar, mit der r_k verwirklicht ist. Der Projektionsoperator $P_{[r_k]}$ projiziert jeden Vektor auf den Vektor ψ_k . Stellt Z einen reinen Zustand dar, so kann dieser statt durch Z durch einen Zustandsvektor φ gekennzeichnet werden und der Ansatz (4) bedeutet, daß die ausgesonderte Teilgesamtheit nach der Messung durch den Zustandsvektor ψ_k gekennzeichnet werden kann.

2. Sind alle Eigenwerte von R einfach, so geht Z bei Messung von R mit nachfolgender Zusammenfassung über in das normierte Gemisch

$$Z' = \sum Z'_k = \sum P_{[r_k]} \text{Sp}(P_{[r_k]} Z). \quad (6)$$

³⁾ Ein hermitescher Operator heißt „positiv“, wenn $(\varphi, Z \varphi) \geq 0$ für alle φ . Er heißt „normiert“, wenn gilt $\text{Sp } Z = 1$ ($\text{Sp} = \text{Spur}$).

⁴⁾ Alle Summen sind über k zu erstrecken, sofern nicht das Gegenteil ausdrücklich angemerkt ist.

Über die Zustandsänderung bei Messung entarteter Größen stellte J. v. Neumann folgendes Postulat auf: Obgleich die physikalische Größe R selbst kein bestimmtes Orthogonalsystem von Eigenvektoren auszeichnet, tut dies doch das jeweilige Meßgerät. Zu jedem einzelnen Gerät, das R mißt, gehört danach bei festgehaltenem r_k ein ganz bestimmtes Orthogonalsystem $\psi_{k,l}$ (l laufender Index), und es gilt auch dann (6) mit entsprechender Summation über k und l .

Zwar liefert der Ansatz von J. v. Neumann unmittelbar eine Spektraldarstellung von Z' . Jedoch scheinen uns zwei ernste Bedenken gegen ihn geltend gemacht werden zu können:

1. Die Messung einer hochgradig entarteten Größe erlaubt nur verhältnismäßig schwache Aussagen über die betrachtete Gesamtheit. Es sollte daher auch die hierdurch hervorgerufene Zustandsänderung, insbesondere bei nachfolgender Aussonderung, gering sein, während der Ansatz von J. v. Neumann gerade dann ein höchst kompliziertes Gemisch liefert. Den Extremfall liefert die „Messung“ des Einheitsoperators. Dabei wird über die Gesamtheit nichts erfahren und sie sollte den „Meßprozeß“ unbeeinflusst überstehen⁵⁾.

2. Man würde erwarten, daß, entsprechend der Vorschrift (3) zur Berechnung der Meßwahrscheinlichkeiten, auch die Zustandsänderung, außer natürlich von Z , nur von R selbst, also den Projektionsoperatoren P_k , abhängt.

Der in dieser Arbeit vorzulegende Ansatz ergibt sich nahezu zwangsläufig, wenn man die beiden gegen J. v. Neumann erhobenen Bedenken als gerechtfertigt anerkennt. Es werde deshalb postuliert

1. Bei Messung von R mit nachfolgender Aussonderung von r_k geht Z über in

$$Z'_k = P_k Z P_k. \quad (7)$$

Z_k ist nicht normiert (vgl. ³⁾) sondern so gewählt, daß die Spur die relative Häufigkeit des Auftretens von r_k in der Gesamtheit wiedergibt. Stellt speziell Z einen reinen Fall dar, so gewährleistet der Ansatz (7), daß auch nach der Messung, sofern anschließend eine Aussonderung von r_k stattfindet, wieder ein reiner Fall vorliegt.

2. Findet nach der Messung von R wieder eine Zusammenfassung der vollen Gesamtheit statt, so ändert sich Z als Folge von (7) in

$$Z' = \sum Z'_k = \sum P_k Z P_k. \quad (8)$$

Mittels elementarer algebraischer Rechnungen läßt sich nachweisen, daß die Operatoren Z'_k und Z' hermitesch und positiv sind, sofern Z selbst diese Eigenschaft hat und weil die Projektionsoperatoren P_k hermitesch sind. Ebenso überträgt sich die Normiertheit von Z auf diejenige von Z' .

(4) und (6) ergeben sich, wie sich zeigen läßt, als Spezialfälle von (7) und (8), falls der Meßwert r_k bzw. alle Meßwerte einfach sind. Der Ansatz (7) gibt außerdem genau das wieder, was mit dem Ausdruck „Ausreduktion der Wellenfunktion“ gemeint ist.

3. Verträglichkeit von Messungen

Zunächst werde die in der Einleitung gegebene erste Kennzeichnung der Verträglichkeit von Messungen unter Benutzung des Ansatzes (7) näher untersucht.

⁵⁾ Für einen Augenblick schließen wir uns dabei der Fiktion an, daß jedem hermiteschen Operator eine meßbare Größe entspricht, obwohl wir sie aus physikalischen Erwägungen glauben grundsätzlich ablehnen zu müssen.

Nach Ausführung der R -Messung, Aussonderung von r_k , anschließender S -Messung und Aussonderung von s_j geht Z über in den (nichtnormierten) Zustand

$$Z''_{kj} = \tilde{P}_j P_k Z P_k \tilde{P}_j. \quad (9)$$

Dabei soll der Operator P_k zur Spektraldarstellung von R , und zwar zum Eigenwert r_k (vgl. (1)), und der Operator \tilde{P}_j zum Eigenwert s_j von S gehören. Die Aussage, daß an Z''_{kj} mit Sicherheit r_k gemessen wird, läßt sich formulieren

$$\text{Sp}(Z''_{kj} P_l) = 0 \quad \text{für alle } l \neq k. \quad (10)$$

Die Forderung, daß (10) für alle Z und alle k richtig sein soll, erweist sich als gleichbedeutend mit der Vertauschbarkeit der beiden Projektionsscharen

$$\tilde{P}_j P_l = P_l \tilde{P}_j \quad (11)$$

und diese wiederum ist bekanntermaßen gleichbedeutend mit der Vertauschbarkeit der Operatoren R und S .

Wie man nämlich sofort mittels (11) und (2a) sieht, folgt aus der Vertauschbarkeit der Projektionsscharen sofort (10), also die Verträglichkeit der Messungen in dem angegebenen Sinn. Etwas schwieriger ist die Umkehrung ((11) als Folge von (10)) zu beweisen.

Da (10) für alle Z , insbesondere also alle $P_{[q]}$, gelten soll, folgt zunächst

$$P_k \tilde{P}_j P_l \tilde{P}_j P_k = 0. \quad (12)$$

Unter Verwendung des nachstehenden Hilfssatzes schließt man daraus weiter

$$P_l \tilde{P}_j P_k = 0. \quad (13)$$

Hilfssatz: Ist B hermitesch und positiv und gilt $C^* B C = 0$ ($*$ = hermitesch adjungierter Operator), so ist sogar $B C = 0$.

(Beweis durch Anwendung der Cauchy-Schwarzschen Ungleichung auf das „Skalarprodukt“ $(\psi, \varphi)_B \equiv (\psi, B \varphi)$; Anwendung des Hilfssatzes, indem gesetzt wird $B = P_l$, $C = \tilde{P}_j P_k$.)

Summiert man (13) über alle $k \neq l$, so folgt zunächst wegen (2b)

$$P_l \tilde{P}_j = P_l \tilde{P}_j P_l \quad (14)$$

und durch Übergang zur hermitesch adjungierten Gleichung

$$\tilde{P}_j P_l = P_l \tilde{P}_j P_l. \quad (15)$$

Aus (14) und (15) zusammen folgt (11), wie behauptet wurde.

Die zweite Kennzeichnung der Verträglichkeit von Messungen besagt, daß der Ausfall einer Messung der Größe S durch die Dazwischenschaltung einer R -Messung nicht verändert werden soll. Diese Aussage ist unter Benutzung von (3) und (8) folgendermaßen mathematisch zu formulieren:

$$\text{Sp}(\tilde{P}_j \cdot \sum P_k Z P_k) = \text{Sp}(\tilde{P}_j Z) \quad \text{für alle } j. \quad (16)$$

Denn die linke Seite stellt die Wahrscheinlichkeit dar, s_j zu messen, nachdem die R -Messung vorausgegangen ist und die rechte Seite ergibt die entsprechende Wahrscheinlichkeit ohne Zwischenschaltung der R -Messung.

Die Gültigkeit von (16) für alle Z ergibt sich als mit (11) und also mit der Vertauschbarkeit von R mit S gleichbedeutend. Wiederum braucht nur nach-

gewiesen zu werden, daß (11) eine Folge von (16) ist, während sich die Umkehrung unmittelbar erkennen läßt.

Genau so wie (12) aus (10) gewonnen wurde, folgt jetzt aus (16)

$$\sum P_k \tilde{P}_i P_k = \tilde{P}_i. \quad (17)$$

Durch Multiplikation mit P_i von links folgt wegen (2a) sofort (14). Damit ist die Behauptung bewiesen.

Beide Kennzeichnungen der Verträglichkeit haben sich damit, trotz des äußeren Anscheins der Definitionen, als symmetrisch in R und S und als im wesentlichen gleichwertig erwiesen. Die zweite Kennzeichnung ist jedoch etwas weitertragend als die erste, da sie sich auf Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten ausdehnen läßt.

In der Heisenbergdarstellung hält man Z zeitlich konstant und wälzt die zeitliche Veränderung auf die Operatoren hinüber. In Verallgemeinerung der zweiten Kennzeichnung gilt dann, daß eine R -Messung zur Zeit t_1 den Ausfall einer S -Messung zur (späteren) Zeit t_2 bei beliebigem Zustand Z dann und nur dann nicht ändert, wenn die Operatoren $R(t_1)$ und $S(t_2)$ (in der Heisenbergdarstellung) miteinander vertauschbar sind. Diese Behauptung wird in der Literatur bereits gelegentlich verwendet. Zu einem beweisbaren Satz wird sie jedoch nur, wenn ein bestimmter Ansatz für die Zustandsänderung durch Messung gemacht wird.

4. Systeme mit Nebenbedingungen

In den Anwendungen tritt manchmal die Forderung auf, daß die Wellenfunktionen ψ (allgemeiner Zustände Z , vgl. (20)) einer Nebenbedingung

$$N\psi = 0 \quad (18)$$

zu genügen haben.

Zwei Beispiele sollen das Gemeinte verdeutlichen.

1. Bei Systemen, die aus mehreren gleichartigen Teilchen bestehen, ist eine Symmetriebedingung zu erfüllen, die sich in die Gestalt (18) bringen läßt.

2. Bei der Quantenelektrodynamik in der Formulierung von Fermi⁶⁾ hat das Wellenfunktional der Menge

$$\left(\sum_{\mu=1}^{\nu} \frac{\partial A_{\mu}(x)}{\partial x_{\mu}} \right) \psi = 0 \quad (19)$$

von Nebenbedingungen zu genügen.

Betrachtet man Zustände Z , so ist

$$NZ = 0 \quad (20)$$

damit gleichbedeutend, daß Z nur aus solchen reinen Zuständen aufgebaut werden kann, die (18) erfüllen.

Meist pflegt lediglich gezeigt zu werden, daß aus der Richtigkeit von (18) bzw. (20) für einen bestimmten Zeitpunkt diejenige für alle späteren Zeitpunkte folgt, sofern die Gesamtheit sich selbst überlassen bleibt. Das ist sicher der Fall, wenn der Hamiltonoperator H mit N vertauschbar ist. Es scheint aber ebenso wichtig zu sein, nachzuweisen, daß auch die Zustandsänderung bei Messung einer Größe R die Gültigkeit von (18) bzw. (20) nicht in Frage stellt.

⁶⁾ Vgl. G. Wentzel, Einführung in die Quantentheorie der Wellenfelder, Wien 1943; insbes. Kap. IV.

Man bestätigt leicht, daß (20) als Folge des Ansatzes (7) auch für Z'_k erfüllt ist, falls R (d. h. der Projektionsoperator P_k) mit N (bzw. der Menge von Nebenbedingungen) vertauschbar ist. Es gilt nämlich dann

$$N Z'_k \equiv N P_k Z P_k = P_k N Z P_k = 0. \quad (21)$$

Auf Grund dieses Sachverhalts soll folgendes Meßbarkeitspostulat vorgeschlagen werden: Sind alle zulässigen Zustände einer Gesamtheit physikalischer Systeme durch eine Nebenbedingung (20) (oder durch eine Menge miteinander verträglicher Nebenbedingungen) eingeschränkt, so sind nur Messungen solcher Größen physikalisch möglich, deren zugeordnete Operatoren mit der Nebenbedingung N (oder der Menge von Nebenbedingungen) vertauschbar sind.

Wendet man dieses Postulat auf die beiden am Anfang der Ziffer genannten Beispiele an, so erkennt man, daß die Messung von Größen, die in den Teilchen symmetrisch sind, durch das Postulat nicht verboten wird und daß ebenso die Messung der elektrischen und magnetischen Feldstärken nicht gegen das Postulat verstößt, aber wohl diejenige des skalaren Potentials.

Wesentliche Gesichtspunkte verdanke ich zahlreichen Diskussionen mit Herrn Dr. H. Fack (Hamburg) über Grundlagenfragen der Quantentheorie. Ich möchte gern auch an dieser Stelle Herrn Fack hierfür herzlich danken.

Hamburg, Institut für Theoretische Physik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1950.)

Ein Interferenzmikroskop für Durch- und Auflichtbeobachtungen

Von W. Krug und E. Lau

(Mit 9 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Im Zuge der Weiterentwicklung des verhältnismäßig jungen Gebietes der Mikrointerferenz ist es den Verfassern gelungen, ein Mikroskop zur interferentiellen Beobachtung von reflektierenden und durchsichtigen Objekten zu konstruieren, dessen Aufbau und Wirkungsweise beschrieben werden.

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten haben sich neue Anforderungen an die Mikroskopie ergeben, z. B. von der Präzisionsmechanik her. Die Verfeinerung und Neuentwicklung von Oberflächenbearbeitungsverfahren stellte die Industrie vor die Aufgabe, Prüfgeräte zu entwickeln, die irgendwie die Mikrogeometrie der Oberflächen zu erfassen vermögen. Auch diese Geräte mußten immer weiter verfeinert werden, und man gelangte sehr rasch an eine Grenze, die durch das Auflösungsvermögen der normalen mikroskopischen Anordnungen gesteckt war. Auch sehr scharfsinnig ausgedachte Verfahren, wie das Lichtschnittgerät von Schmaltz, sowie Abtastverfahren und kapazitiv arbeitende Geräte gelangen höchstens an die Grenze, wo ungefähr die Oberflächen allerhöchster Güte beginnen. Auf der Suche nach neuen Methoden zur Erfassung der Mikrogeometrie unterhalb 1μ Rauhtiefe fand man schließlich das Mikrointerferenzverfahren, das eine Kombination von Michelson-Interferenzgerät und Mikroskop zur Grundlage hat. Mit einem solchen Zweistrahl-Interferenzmikroskop ist es möglich, die mikroskopischen Unebenheiten an reflektierenden Oberflächen sichtbar zu machen und bis herunter zu $0,03\mu$ Tiefenausdehnung auszumessen. Diese Grenze wird noch um fast 2 Größenordnungen durch das Vielstrahlen-Interferometer von Tolansky¹⁾ unterschritten, jedoch scheint dieses Gerät u. E. nur für geringe Bildvergrößerungen des Mikroskopes benutzbar zu sein; auch eignen sich nur eine beschränkte Anzahl von Objekten für dieses Gerät. Wir blieben daher bei unseren Konstruktionen bei der Zweistrahlinterferenz, die noch keineswegs ausgeschöpft ist. Seit dem Auftauchen des ersten Gerätes dieser Art sind nämlich noch nicht 20 Jahre vergangen, eine sehr kurze Zeit für die Entwicklung einwandfreier Industriegeräte für Technik und Wissenschaft, wenn man bedenkt, daß Krieg und Zusammenbruch in dieser Zeitspanne eingeschlossen sind. Es war auf diesem Gebiet notwendig, in mancher Hinsicht von vorne zu beginnen. Hierbei wurde an das alte angeknüpft, aber neue Wege wurden beschritten, sowohl für das Auflichtmikroskop, wie insbesondere für

¹⁾ Tolansky: Multiple-beam Interferometry of Surfaces and Films. Oxford 1948.

das Durchlichtmikroskop, das u. W. noch keinen Vorgänger hat²⁾). Das Durchlichtmikroskop vermag kleine Dickenänderungen, in speziellen Fällen auch die Dicke und den Brechungsexponenten durchsichtiger Präparate sichtbar zu machen und zu bestimmen.

2. Grundlagen der Mikrointerferenz

Beim Mikrointerferenzverfahren im Auflicht kommt es darauf an, das Objekt mikroskopisch zu betrachten und gleichzeitig diesem Bild eine Interferenzerscheinung zu überlagern, welche die Niveauunterschiede auf der Oberfläche hervor-treten läßt; hierbei muß die Oberfläche selbst an der Entstehung der Interferenzerscheinung beteiligt sein. Interferenzerscheinungen kommen bekanntlich immer dann zustande, wenn zwei Lichtbündel zusammen so zur Wirkung kommen, daß die Wellenzüge in ihrer Phase verschoben sind und sich daher die Amplituden stellenweise entweder völlig oder nahezu aufheben. Dies setzt voraus, daß beide Strahlenbündel die gleiche Intensität haben und kohärent sind. In der Praxis kann dies nur so erreicht werden, daß beide Bündel von der gleichen Stelle einer Lichtquelle ausgehen, wenn man also ein Bündel mittels reflektierender oder brechender optischer Elemente in zwei Teilbündel aufspaltet und wiedervereinigt. Dabei trachtet man, die Weglänge bis zu ihrer Wiedervereinigung möglichst gleich zu machen. Von der letzteren Bedingung kann auch bei monochromatischem Licht nicht wesentlich abgegangen werden. Je nach der Art der Flächen oder optischen Systeme, die zur Entstehung der Interferenzerscheinung beitragen oder dieselben bewirken, erfolgt bei geeigneter Justierung entweder völlige Auslöschung des Lichtes oder es entstehen Flecken, Streifen, Kreise, Ellipsen, Hyperbeln oder sonstige oft komplizierte Kurven. Diese Erscheinungen sind von den üblichen Interferenzgeräten her bekannt und kommen in ganz ähnlicher Form auch beim Mikrointerferenzverfahren vor. Allerdings tritt hier eine Komplikation insofern ein, als das Mikroobjektiv in den Interferenzstrahlengang irgendwie einbezogen werden muß. Will man die Erscheinungen ebenso wie z. B. beim Michelson-Interferometer einwandfrei deuten und insbesondere die Gewißheit haben, daß sie nur von den zu untersuchenden Flächen allein herrühren, dann muß man das Objektiv so in den Strahlengang einbauen, daß eine Beeinträchtigung der Erscheinung nicht erfolgen kann oder nur in geringfügigem Maße zu befürchten ist. Das ist auf zwei Arten möglich. Man kann die Strahlungsteilung und Wiedervereinigung bei Auflichtbeleuchtung zwischen Objektiv und Okular vornehmen; dann braucht man für den Vergleichsstrahlengang ein dem Betrachtungsobjektiv möglichst gleichartiges Kompensationsobjektiv. Oder man kann den Strahl zwischen Objekt und Objektiv teilen; dann braucht man nur ein Objektiv. Jeder dieser Wege hat seine Vor- und Nachteile und es ist schließlich eine Frage des Aufwandes oder des verfolgten Zieles, welchen man beschreitet. Die verschiedenen optischen und konstruktiven Eigentümlichkeiten dieser Möglichkeiten zu erörtern, fehlt hier der Raum; es sei lediglich bemerkt, daß die bisher bekannt gewordenen Geräte von Linnik und Zeiss zwei Objektive benutzen. An die Identität dieser beiden Objektive werden die allergrößten Anforderungen gestellt.

Beim Durchlicht ergeben sich, wie später ausgeführt, analoge Möglichkeiten wie beim Auflicht, nur muß die Strahlungsteilung auf alle Fälle vor dem oder den

²⁾ Nach einer mündlichen Mitteilung sind in England ähnliche Entwicklungen in Bearbeitung.

Objektiven vorgenommen werden. Zum Vergleich kommen keine Spiegeloberflächen in Frage, sondern zwei kohärente Bilder einer Lichtquelle, die auf dem Objekt abgebildet wird.

3. Das neue Interferenzmikroskop

a) Allgemeines

Die Nachteile der bisherigen Geräte mit 2 Objektiven haben uns veranlaßt, eine einfache optische Schaltung mit nur einem Objektiv zu versuchen. Hierbei war von vornherein weniger eine sehr starke Vergrößerung angestrebt worden, sondern einmal eine einfache Bauweise und weiterhin die Sicherheit, auch verlässliche Formprüfungen im Mikrobereich durchführen zu können.

Da bei Geräten mit einem Objektiv die Teilung des Strahlenganges notwendig im Aperturkegel vorgenommen werden muß, ist man gezwungen, sich von vornherein mit kleineren Aperturen (bis maximal 0,5) zufrieden zu geben. Hierbei ist ein gewisser Vorteil in der größeren Zahl scharfer Streifen gegeben, die Vergrößerung und die Beleuchtungsapertur beim Versuchsgerät lassen jedoch für manche Zwecke noch zu wünschen übrig. Im ganzen hat sich gezeigt, daß sich nach diesem Prinzip ein durchaus brauchbares Gerät entwickeln läßt, das gegenüber den bisherigen mit 2 Objektiven mehr Vorteile als Nachteile bietet. Vor allem ergab sich daraus in konsequenter Weiterentwicklung eine verhältnismäßig einfache Schaltungsmöglichkeit für Durchlicht, die hier zum erstenmal diskutiert wird. Während nämlich bei den bisherigen Mikroiinterferenzgeräten nur spiegelnde Flächen untersucht werden können und die Beobachtung einzelner durchsichtiger Objekte (etwa Glasflächen, sowie die auch einmal von Kinder³⁾ versuchte Beobachtung roter Blutkörperchen) auch nur auf eine Auflichtbeobachtung hinausläuft, können mit der neuen Schaltung tatsächlich beliebige durchsichtige Objekte mikroiinterferentiell betrachtet und ihre Oberflächenstruktur ebenso kontrastreich erfaßt werden wie bei den Auflichtgeräten reflektierende Flächen. Hierdurch ist ein Weg gefunden, der ohne Zweifel für viele Wissensgebiete von Bedeutung sein wird.

b) Die optische Schaltung im Auflicht

α) Der Strahlengang. Im Aperturkegel des Mikroobjektivs O_1 (Abb. 1) befindet sich ein Rhombusprisma Rh , das mit einem halben Würfel verkittet ist; die Trennfläche T ist halbdurchlässig versilbert. So gelangt das Licht von der Lichtquelle L über den Kondensator K , das Filter F und die Blende B nach dem Spiegel S_1 und wird dort durch das Beleuchtungsobjektiv O_2 nach dem Prisma Rh geworfen. An der Prismenfläche total reflektiert gelangt es zur Teilungsfläche T und von dort zu einem Teil zur Vergleichsfläche V , zum anderen Teil nach dem Prüfling P . Beide Flächen (P und V) müssen spiegelnde Flächen sein, wobei V besonders hochwertig und plan sein soll, da sie ja das Normal abgibt. Beide Lichtbündel vereinigen sich wieder in T und gelangen durch O_1 entweder direkt in das Fotoobjektiv O_3 und zur Fotoplatte oder über Spiegel S_2 nach dem Okular O_k . Entsprechend dem Strahlengang im Aperturkegel ist das Objektiv gleichzeitig auf P und V gerichtet, beide Flächen können also im Okular in voller Deckung gesehen werden. Hierbei entsteht eine Interferenzerscheinung, deren Einzelheiten hauptsächlich von der Oberflächenform und Rauigkeit des Prüflings abhängig

³⁾ W. Kinder, Anwendung des Interferometers nach W. Linnik zur Bestimmung der Gestalt einzelner Erythrocyten. Zeiss-Nachr. 2. Folge. Nr. 3 S. 100–103 (1937).

ist. Lediglich Richtung und Zahl der Streifen sind von der gegenseitigen Stellung der beiden Flächen bestimmt, wobei es gleichgültig ist, welche von beiden gekippt wird. Das Objektiv selbst hat auf die Gestalt der Streifen keinerlei Einfluß, da sich beide Bündel bereits vor dem Objektiv wieder vereinigen und eine zusätzliche Veränderung des Gangunterschiedes wie bei Linnik-Zeiss nicht eintreten kann.

Sind P und V völlig eben und von der Teilungsfläche T gleich weit entfernt, dann legen beide Strahlenbündel gleiche Wege zurück und vereinigen sich ohne

Phasenverschiebung; sie verstärken sich gegenseitig. Wird eine der beiden Flächen um $\lambda/4$ genähert oder entfernt, dann legt der eine Teilstrahl einen um $\lambda/2$ längeren Weg zurück und die beiden Strahlen löschen sich aus. Dies geschieht immer wieder, wenn die betreffende Fläche um eine weitere halbe Wellenlänge versetzt wird. Die Interferenzstreifen auf einer Oberfläche stellen demnach Niveaulinien dar, die um $\lambda/2$ voneinander entfernt sind.

β) Konstruktive Einzelheiten. Die wesentliche Voraussetzung für die praktische Verwendbarkeit des Gerätes ist eine einwandfrei justierbare Vergleichsfläche V . Während die Justierung von P mit

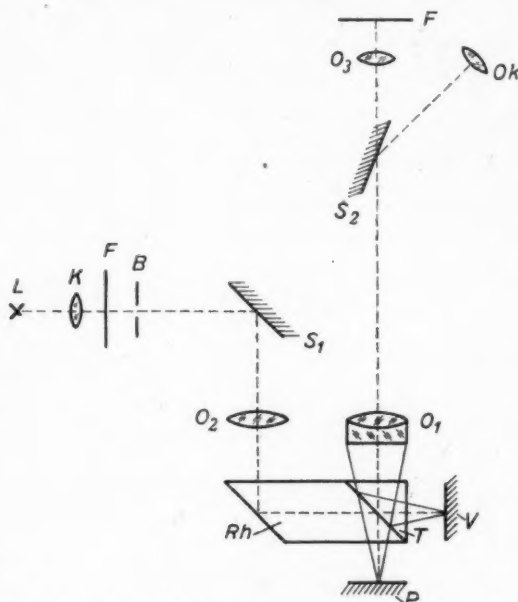


Abb. 1. Schema des Mikrointerferometers; Schaltung für Auflicht

der Fokussierung auf die Oberflächeneinheiten beendet ist, muß V sowohl für sich selbst fokussierbar sein, als auch in zwei aufeinander senkrechten Richtungen kippbar. An die Fokussierung von V werden viel höhere Anforderungen gestellt, als bei der von P , da ja dadurch der genaue Gangunterschied Null zwischen beiden Büscheln hergestellt werden soll. Hierbei ist für viele Zwecke eine Feinbewegung um $\lambda/2$, also etwa $1/4\mu$ erwünscht. Die Kippung in den beiden aufeinander senkrechten Richtungen soll ein Auseinanderziehen und Drehen der Streifen ermöglichen, ohne daß sich die Bewegungen gegenseitig beeinflussen. Außer diesen Forderungen wurde beim Versuchsgerät noch verlangt, daß die ebene Vergleichsfläche V gegen beliebige andere ausgewechselt werden konnte; es ist dies erforderlich, um sie dem Reflexionsvermögen von P anzupassen und dadurch möglichst vollkommene Auslöschung zu erzielen. Überdies ist es dann möglich, beliebig gekrümmte Flächen P mit Normalen zu vergleichen, z. B. Kugel gegen Kugel.

Als Lichtquelle diente eine Hg-Spektrallampe mit Interferenzfilter für $546\text{ m}\mu$ oder eine TI-Spektrallampe ohne Filter. Die Blende *B* ist als Irisblende ausgebildet, um die Kohärenz des Büschels zu verbessern.

γ) Praktische Anwendungsmöglichkeiten. Das hauptsächlichste Anwendungsgebiet des Auflichtmikroskopes ist die Oberflächenprüfung metallischer Oberflächen hoher Qualität. Die Bearbeitungsspuren (Rauigkeit und Tiefe von Kratzern und Rillen) können hierbei auf $0,03\text{ }\mu$ genau ausgemessen werden. Man benutzt hierzu zweckmäßig eine ebene Vergleichsfläche, die möglichst die gleiche Reflexionsfähigkeit aufweist wie der Prüfling. Die Interferenzstreifen verbinden die Punkte gleichen Niveaus und zeigen daher jede Abweichung von der Ebene durch Verformung oder Auslenkung. Alle Oberflächeneinzelheiten, die dem Auflösungsvermögen des Mikroskopes zugänglich sind, sind von der Interferenzerscheinung überlagert. Durch entsprechende Justierung ist dafür zu sorgen, daß die Streifen senkrecht zu den Bearbeitungsspuren liegen und nicht zu eng aneinanderliegen. Der Streifenabstand beträgt eine halbe Wellenlänge des verwendeten Lichtes, also etwa $0,25\text{ }\mu$, und man kann allgemein annehmen, daß Auslenkungen von etwa $\frac{1}{10}$ Streifenbreite noch geschätzt oder mittels Okularmikrometer ausgemessen werden können. Weiterhin können Formprüfungen beliebig gekrümmter polierter kleiner Flächen vorgenommen, sowie kleine Krümmungsradien gemessen werden; dies geschieht in der gleichen Form, wie im Makrobereich bei großen Interferometern.

Bei stark gekrümmten Flächen (kleinen Kugeln u. dgl.) ist der Streifenabstand oft sehr gering, so daß die Auflösung selbst bei starker Vergrößerung nicht befriedigt. In diesem Falle kann statt der ebenen Vergleichsfläche ebenfalls eine stark gekrümmte Fläche benutzt werden, wodurch sich der Streifenabstand entsprechend vergrößert, ja sogar ebenso variiert werden kann, wie beim Vergleich ebener Flächen miteinander. Auf diese Art ist es sogar möglich, zwei beliebig gekrümmte Flächen auf ihre Übereinstimmung hin zu prüfen oder Vergleiche mit einem Normal durchzuführen.

Ein Mikointerferometer dieser optischen Schaltung, mit dem alle derartigen Untersuchungen ausgeführt werden können, ist von der Firma Askania-Werke in einigen Exemplaren hergestellt worden und z. B. bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Gebrauch⁴⁾. Die gleiche Firma bringt auch ein Gerät heraus, mit dem die Innenflächen von Bohrungen auf ihre Oberflächenbeschaffenheit geprüft werden können. Dieses Gerät läßt sich leicht aus der Schaltung mit einem

⁴⁾ Von der VEB Zeiss-Jena ist die serienmäßige Herstellung solcher Geräte nach einer besonderen Konstruktion vorgesehen; die für viele Oberflächenuntersuchungen notwendige starke Vergrößerung wird durch ein Spezialobjektiv (num. Apertur 0,5 bei großem Objektstand) gewährleistet.

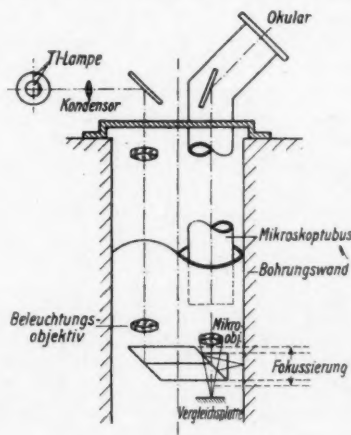


Abb. 2. Mikointerferometer für Innenflächen-Untersuchung

Objektiv ableiten. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, kann die gesamte Beobachtungs- und Beleuchtungsoptik in einem einzigen Mikroskoptubus untergebracht werden. Die Teilung des Strahlenganges erfolgt ebenso wie in Abb. 1; da jedoch Prüfling und Vergleichsfläche ohne weiteres vertauscht werden können, ist es möglich, den Tubus in eine Bohrung einzuführen und die Bohrungswand mikroskopisch zu betrachten; für die Interferenz-

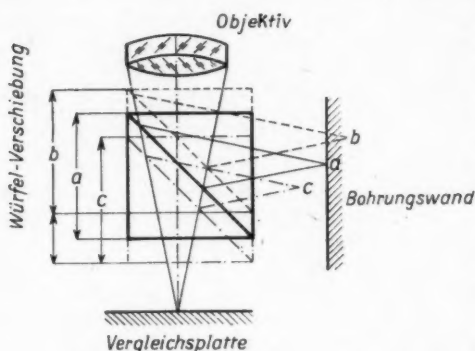


Abb. 3. Fokussierung durch Würfelverschiebung

erscheinung sorgt die unter dem Teilungswürfel liegende justierbare Vergleichsfläche. Die Fokussierung auf das Objekt erfolgt nach einer Idee von K. Steglich durch Verschiebung des Teilungswürfels in Richtung der Hauptachse des Gerätes. Hierbei bleibt von Stellung *a* des Würfels ausgehend (Abb. 3) die Fokussierung auf die Vergleichsfläche immer erhalten, während sie sich in bezug auf die Bohrungswand verändert (Würfelstellungen *b* und *c*)

c) Die optische Schaltung in Durchlicht

a) Strahlengang. Hier werden zwei gleiche Rhombusprismen Rh_1 und Rh_2 verwendet, die von der gleichen Art sind, wie das im Strahlengang von Abb. 1. Ihre gegenseitige Stellung ist aus Abb. 4 ersichtlich. Das Licht der Spektrallampe L gelangt über Kondensor und Filter, Spiegel S_1 , Beleuchtungsobjektiv O_2 , Blende B und Spiegel S_2 nach der ersten, 50% versilberten Teilungsfläche T_1 . Von hier aus entstehen zwei völlig äquivalente Teilbündel gleicher optischer Weglänge, die sich in der Teilungsfläche T_2 wieder vereinigen, das eigentliche Mikroobjektiv durchsetzen und im Okular O_k zur Wirkung kommen. Auf ein durchsichtiges Objekt P kann ganz normal fokussiert werden, und man hat ein Durchlichtmikroskop vor sich, wenn der linke Teilstrahlengang etwa durch eine Platte J abgedeckt wird. Werden P und J entfernt, dann zeigt sich im Gesichtsfeld des Mikroskopes ein System gerader Interferenzstreifen, deren Neigung und gegenseitiger Abstand von der zufälligen gegenseitigen Neigung aller beteiligten Flächen abhängt und daher eine individuelle Eigenschaft der benutzten Prismen ist. Ein Verschwinden dieser Streifen würde ein ganz helles oder ganz dunkles Gesichtsfeld bedeuten und ist nur dann zu erwarten, wenn alle reflektierenden Flächen vollkommen parallel sind; dieses ist schwer erreichbar und keineswegs erwünscht. Praktisch wird demnach immer ein bestimmtes konstantes Streifensystem vorhanden sein. Wird nun der Prüfling P (etwa ein Glas) in den Strahlengang gebracht und dessen Oberfläche scharf gestellt, dann erhält man ein ganz anderes Streifensystem. Dieses rührt daher, daß die optische Weglänge beider Strahlengänge nicht mehr die gleiche ist. Der Wegunterschied ist $\Delta = n d - d$, wenn d die Dicke des Objektes ist und n sein Brechungsindex. Beträgt nun $\Delta = \lambda/2$ oder ein ungeradzahliges Vielfaches davon, dann ergibt sich Auslöschung, bei geradzahligem Vielfachen Verdopplung. Der

Gangunterschied muß sich also um eine ganze Wellenlänge ändern, um wieder eine Auslöschung zu bewirken. Demnach gilt $m\lambda = d(n-1)$ oder $d = m \frac{\lambda}{n-1}$, wenn m die Ordnungszahl ist. Das Interferenzbild ist also von der Dicke $n d$ des Objektes bestimmt. Nimmt man n über das ganze Objekt als konstant an, dann ist die Gestalt der Streifen von den Dickenunterschieden oder den Oberflächen des Objektes bestimmt; es entstehen Niveaulinien, deren Niveauunterschied $\lambda/n - 1$ beträgt. Um das Interferenzbild ebenso deuten zu können wie bei Auflicht, ist es

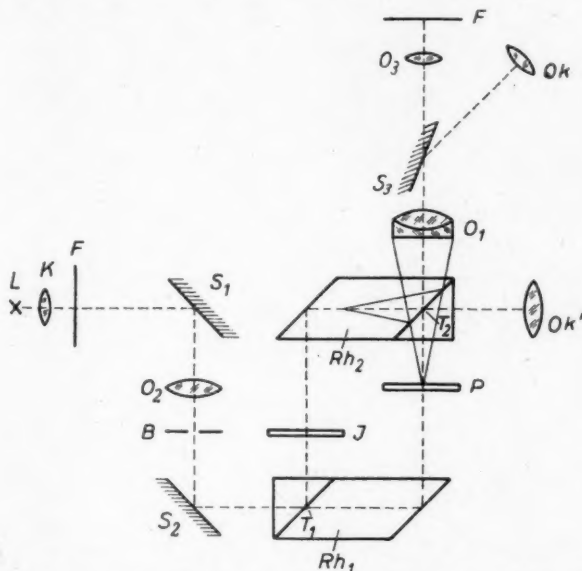


Abb. 4. Schema des Mikrointerferometers; Schaltung für Durchlicht

demnach notwendig, den Brechungsindex zu kennen und es muß seine Gleichförmigkeit über das ganze Objekt vorausgesetzt werden können. Kann gleichmäßige Dicke des Objektes vorausgesetzt werden, dann rühren irgendwelche verbogene Interferenzstreifen ausschließlich von Änderungen des Brechungsindex innerhalb des Objektes her. Sind n und d veränderlich, dann ist die Deutung des Interferenzbildes nicht eindeutig.

Bei homogenen durchsichtigen Stoffen vom Brechungsindex n kann der Niveauunterschied a zweier Streifen in μ aus der Kurve in Abb. 5 entnommen werden. Die Kurve für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ zeigt die große Abhängigkeit von n . Während beim Auflicht allgemein $a = \lambda/2$ ist, schwankt bei Durchlicht a zwischen $0,5 \mu$ und $1,5 \mu$. Die verwendete Wellenlänge hat hierbei prozentual nur einen ganz geringen Einfluß, wie die angedeuteten Kurven für $\lambda = 407$ und $641 \text{ m}\mu$ zeigen.

β) Konstruktive Einzelheiten. Blickt man durch eine Lupe OK' in Richtung des Prismas Rh_2 , dann ist ein schwach vergrößertes vollkommenes Übersichtsbild des Objektes P zu erkennen. Dieses Bild kann zur Streifenjustierung

des Gerätes und nachher dazu benutzt werden, um bestimmte Stellen des Objektes in die Mitte des Gesichtsfeldes zu bringen. Die Einzelheiten erscheinen dann im Mikroskop stark vergrößert. Beim Versuchsgerät erwies es sich daher als zweckmäßig, einen solchen Einblick fest vorzusehen. Die Justierung des Gerätes geht nunmehr vor sich, daß man erst trachtet, auf das Objekt sowohl mittels Mikroskop als auch mit der Lupe scharf zu fokussieren. Blickt man nun in die Lupe, dann erkennt man zwei gleich helle Blendenbilder, die von den beiden Strahlengängen herrühren. Die Justierungsmöglichkeiten müssen so beschaffen sein, daß es gelingt, durch gegenseitige Neigung der beiden Prismen die Blendenbilder wenigstens nahezu zur Deckung zu bringen; dabei muß die Beleuchtungsoptik so eingestellt werden, daß die Bilder ganz scharf begrenzt sind. Man sieht dann sofort die Interferenzstreifen. Diese werden jedoch nur bei vollkommener Deckung der Blendenbilder

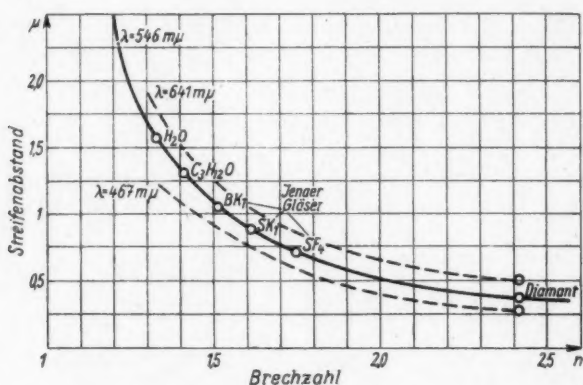


Abb. 5. Streifenabstand in Abhängigkeit vom Brechungsindex

wirklich kontrastreich sein. Im Mikroskop sind die Streifen daher meist matt. Die Feinjustierung gestaltet sich sehr empfindlich und ist auch auffallend abhängig von der Dicke des betrachteten Objekts. Es hat sich daher als notwendig erwiesen, eine Glasplatte *J* in den Strahlengang zu bringen, die vollkardanisch gelagert ist. Durch Änderung der Neigung dieser Platte können die unvermeidlichen Unsymmetrien im Gesamtstrahlengang ganz überraschend einfach kompensiert werden; man erhält bei jedem Objekt schnell vollkommen schwarze Interferenzstreifen. Eine gewisse Grundjustierung der Prismen ist natürlich erforderlich; auch wenn sich diese im Laufe der Zeit geringfügig ändert, werden diese Änderungen bei der Feinjustierung mit *J* immer mit ausgeglichen.

γ) Praktische Anwendungsmöglichkeiten. Die ersten Versuche zur mikrointerferentiellen Durchlichtbeobachtung wurden im Optischen Laboratorium Anfang 1950 mit einem Gerät nach der Schaltung von Abb. 4 gemacht. Leider war die beim Versuchsgerät benutzte Optik nur für schwächere Vergrößerungen geeignet ($60\times$, $180\times$ und $300\times$) und es standen auch nur wenige geeignete Versuchsobjekte zur Verfügung. Aus diesem Grunde kann über das ganze mögliche

Anwendungsgebiet noch nichts Endgültiges gesagt werden⁵⁾. Es mögen daher einige praktische Beispiele erwähnt werden und an einigen Fotos die Leistungsfähigkeit des ersten Gerätes bewiesen werden.

Als eines der ersten Objekte wurde ein Wassertropfen betrachtet. Zunächst erhielt man durch die entstehenden Niveaulinien ein sehr anschauliches Bild von seiner Oberflächengestalt. Diese Gestalt hing sowohl von seiner Größe (Wassermenge) als auch von der Beschaffenheit der Unterlage (mehr oder weniger fettfreie



Abb. 6. Interferenzbild eines NaCl-Kristalls

Glasplatte) ab. Es zeigten sich konzentrische Kreise oder Ellipsen, Hyperbelscharen oder dgl., sowie Figurenkomplexe, die besonders gut im Übersichtsokular betrachtet werden konnten. Die Randgebiete des Tropfens zeigten stets sehr merkwürdige Einzelheiten. Jeder Tropfen verändert durch die Verdunstung seine Gestalt; man sieht ihn schrumpfen, ein Streifen nach dem andern verschwindet an der höchsten Stelle, wo der Mittelpunkt des Streifensystems zu sehen ist. Die Geschwindigkeit des Abbaues hängt von der Luftfeuchtigkeit ab und ist tageweise stark verschieden. Unter gewissen Verhältnissen baut sich der Tropfen unter dem Einfluß der Atemluft periodisch auf und ab. Im vorgeschrittenen Stadium der Verdunstung ändert der Tropfen seine Oberflächengestalt sehr rasch und nimmt

⁵⁾ Die VEB Zeiss-Jena bereitet die serienmäßige Herstellung von Durchlicht-Interferenzmikroskopen für biologische Zwecke vor.

merkwürdige Formen an. Oft bilden sich Einschnürungen und er teilt sich in einzelne Tropfen auf, die für sich wieder ein anderes Schauspiel zeigen. Ist z. B. Kochsalz im Wasser aufgelöst, dann werden jetzt Kristalle abgeschieden, deren Bildung man direkt beobachten kann. Einen solchen, etwa 150μ breiten und 25μ hohen NaCl-Kristall zeigt Abb. 6 in etwa 400facher Linearvergrößerung. Man sieht die Regelmäßigkeit im großen, an den zahlreichen Interferenzstreifen jedoch seine Unregelmäßigkeit im Mikrobereich.



Abb. 7. Interferenzbild eines Glas-Muschelbruches

Abb. 7 zeigt das Interferenzbild eines kleinen Muschelbruches an der Ecke einer Glasplatte. Interessant sind die schachbrettartigen Figuren, entstanden durch terrassenförmigen Bruch. Jede einzelne Niveaulinie ist durch das ganze Bild zu verfolgen.

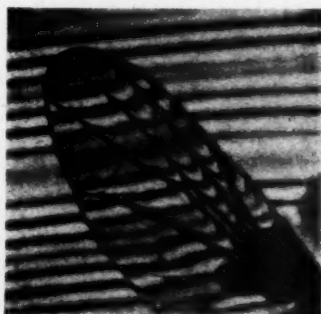
Alle bisher besprochenen Beispiele zeigten deutlich Einzelheiten, die man beim bisherigen Interferenzmikroskop nur an metallisch-spiegelnden Oberflächen beobachten konnte. Solche Objekte zeigen aber bei Auflicht nur undeutlich die Umrisse und selbst bei Verwendung spezieller Vergleichsflächen nur eben angedeutete Interferenzstreifen.

Ein besonders geeignetes Anwendungsgebiet des beschriebenen Gerätes scheint das Studium biologischer Präparate zu sein. Versuche wurden zunächst mit verschiedenen Insektenflügeln gemacht.

Abb. 8a zeigt z. B. einen Insektenflügel im normalen Durchlichtmikroskop, Abb. 8b den gleichen Flügel im Interferenzmikroskop. Durch Verwendung von Hg-Mischlicht ist die Dicke und Struktur des Flügels ganz deutlich zu sehen. Der



a



b

Abb. 8. Insektenflügel (*Psila fuscicornis*)



Abb. 9. Details eines Libellenflügels im Interferenzdurchlicht

Flügel ist an der Frontseite dicker als rückseitig. In diesem Falle beträgt die Streifenverschiebung an der Rückseite eine halbe Ordnung, das entspricht einer Dicke von etwa $0,5\mu$. An der Frontseite ist die Dicke etwa viermal so groß. In der Nähe der Adern ist der Flügel verdickt. Mückenflügel sind an der Rückseite nur etwa $0,1\mu$ dick. Bei starker Vergrößerung im monochromatischen Licht können Einzelheiten der Flügelbeschaffenheit beobachtet werden, wovon in Abb. 9 nur ein Beispiel gebracht wird.

Berlin-Karow, Optisches Laboratorium
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

(Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1950.)

Über den Mechanismus des Entladungsvorgangs bei den übergroßen Impulsen in reinen Dampfzählern

Von H. Neuert

(Mit 2 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Die bei radialer Einstrahlung von α -Teilchen längs des Zählrohrradius gebildeten primären Elektronen benötigen bei Dampffüllung verhältnismäßig lange Zeiten für ihren Weg vom Entstehungsort zum Draht. Die zuerst (in etwa $5 \cdot 10^{-8}$ sec) ankommenden Elektronen verursachen praktisch den zunächst beobachteten Proportionalimpuls (Stufe), die später (im Zeitintervall bis etwa $2 \cdot 10^{-7}$ sec) ankommenden Elektronen finden ein raumladungsgeschwächtes Feld vor, tragen also wenig zum weiteren Impulsverlauf bei. Während der etwa $2 \cdot 10^{-7}$ sec hat sich aus der Proportionalimpulswave durch Abwandern der Elektronen zum Draht und infolge der geringen Beweglichkeit der Dampfionen allmählich ein positiver Raumladungskopf zur Kathode hin entwickelt, der den weiteren Entladungsmechanismus im Sinne der von Raether und Loeb und Meek entwickelten Vorstellung über den Kanal-Mechanismus des Funkendurchschlags bestimmt. Die nach dieser Zeit ankommenden restlichen 25–30% der primär gebildeten Elektronen finden jetzt für Stoßionisation gegenüber den Anfangsbedingungen verbesserte Feldbedingungen vor und verursachen den Impulsanstieg zur übergroßen Entladung. Infolge der hohen positiven Raumladungsdichte und der großen Zahl von Elektronen kommt es hierbei vermutlich durch Rekombination von Elektronen und positiven Ionen zu einer hohen Zahl von kurzweiligen Quanten. Diese werden in der Dampffüllung des Zählrohrs bereits auf 1 mm Weglänge quantitativ absorbiert, wobei Photoelektronen entstehen, die den Fortbestand der Entladung herbeiführen. Die Entladung löscht schließlich nach einigen μ sec infolge allmählichen Abwanderns der positiven Ionen zur Kathode hin in Gebiete geringerer Feldstärke und infolge von Querdiffusion.

Einleitung

In Zählrohren mit reiner Dampffüllung entstehen bei radialer Einstrahlung von α -Teilchen bereits im beschränkten Proportionalbereich und im Auslösebereich Impulse mit viel höherer Gesamtladung als die der normalen Proportionalimpulse oder auch der Auslöseimpulse pro cm Zählrohrlänge^{1) 2) 3)}. Diese sogenannten übergroßen Impulse sind folgendermaßen gekennzeichnet:

1. Sie treten nur in reinen Dämpfen oder in Gas + Dampf-Gemischen mit hohem Dampfanteil auf, vorwiegend bei radialer Einstrahlung von α -Teilchen.

¹⁾ P. Huber, W. Hunzinger u. E. Baldinger, *Helv. phys. Acta* **20**, 525 (1947).

²⁾ E. Fünfer u. H. Neuert, *Z. angew. Physik* **2**, 241 (1950).

³⁾ E. Fünfer u. H. Neuert, *Z. Physik* **128**, 530 (19.0).

2. Bei niedrigeren Zählrohrspannungen entwickeln sich die übergroßen Impulse aus einem zunächst entstehenden Proportionalimpuls im beschränkten Proportionalbereich. Bei höheren Spannungen geht der Proportionalimpuls unmittelbar in den übergroßen über.

3. Ihre Impulsamplitude ist durch eine Amplitudenkurve der Form der Abb. 1 charakterisiert.

4. Die Impulsdauer beträgt 1 bis einige μsec , also ein Mehrfaches der Dauer von normalen Proportionalimpulsen.

5. Die Gesamtladung beträgt einige 10^{-9} bis 10^{-7} Ampsec.

6. Die Impulsform hängt nicht vom Einstrahlungsort ab, die Lawinen sind örtlich begrenzt, zeigen keine nennenswerte seitliche Ausbreitung.

7. Die Impulsgröße wächst mit der Spannung am Zählrohr an, bis der Durchschlag am Zählrohr in Form eines leuchtenden Kanals erfolgt.

Es soll nun versucht werden, diese Erscheinung zu erklären an Hand der von Raether⁴⁾ und Loeb und Meek⁵⁾ entwickelten Vorstellung über den Kanal-Mechanismus des elektrischen Durchschlags in Gasen unter Zugrundelegung der in Zählrohren gültigen Feldverhältnisse und Entladungsbedingungen.

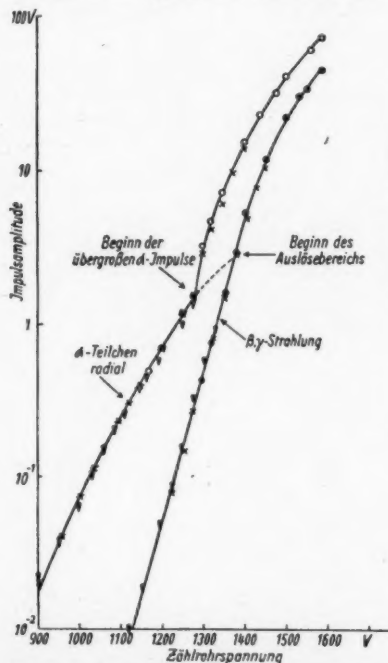


Abb. 1. Amplitude übergroßer Impulse in einem Dampf-gefüllten Zähler Cu (200; 20; 0,1) 30 mm Methylal

—○— Messung v. 24. 4. 50
 —▽— Messung v. 25. 5. 50 vorm. } $R = 1 \text{ k}\Omega$
 —x— Messung v. 25. 5. 50 nachm. }

Impulsgröße

Charakteristisch sind die Verhältnisse bei der Füllung des Zählrohrs mit Methylal ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2)_2$) bei 30 mm Druck und bei einem Zählrohrradius von 10 mm und einem Drahtradius von 0,05 mm. Für diese Verhältnisse ist die Amplitudenkurve für radiale Einstrahlung von α -Teilchen und für β , γ -Strahlung besonders sorgfältig (mehrmals an mehreren Tagen) ausgemessen worden (Abb. 1). Das Meßverfahren ist bereits früher beschrieben worden³⁾. Die Zahl der von einem α -Teilchen längs des Radius von 10 mm gebildeten primären Ionenpaare beträgt bei der verwendeten Versuchsanordnung im Mittel

$$I_{\text{prim}} = \frac{I_{\text{sp}} \cdot s \cdot r \cdot p}{760} \sim \frac{4000 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 30}{760} = 4750 \text{ I. P.}$$

(s = Bremsvermögen, r = Zählerradius, p = Gasdruck, $I_{\text{sp}} \sim 4000 \text{ I. P./mm}$). Aus der Amplitudenkurve geht hervor, daß die übergroßen Impulse für den genannten Fall ab 1275 V auf-

⁴⁾ H. Raether, Z. Physik 117, 375 (1941).

⁵⁾ L. B. Loeb u. I. M. Meek, Mechanism of the electric spark, Stanford Univ. Press, Stanford Univ. Calif. 1941.

treten. Der normale Proportionalimpuls hat dann im beschränkten Proportionalbereich bei einem Arbeitswiderstand von $1\text{ k}\Omega$ eine Amplitude von $1,5\text{ V}$ erreicht. Die Gesamtimpulsgröße ergibt sich bei einer mittleren Impulsbreite von etwa $2 \cdot 10^{-7}\text{ sec}$ aus der beobachteten Impulsform zu $3,0 \cdot 10^{-10}\text{ Ampsec}$. Der Proportionalimpuls führt demnach etwa $2 \cdot 10^6$ Ladungen mit sich. Im sich anschließenden Bereich der übergroßen Impulse nimmt die Amplitude zunächst mit der Spannung stark zu. Bei 1300 V ist sie auf $3,5\text{ V}$ angewachsen. Später steigt sie in grober Näherung mit der Spannung ähnlich wie im Proportionalbereich an. Bei einer Zählrohrspannung von 1350 V beträgt sie bereits 8 V . Aus der oszillographisch beobachteten Impulskurve kann man entnehmen, daß die Gesamtladung jetzt bei einer mittleren Impulsdauer von $1,7\text{ }\mu\text{ sec}$ $1,26 \cdot 10^{-8}\text{ Ampsec}$, entsprechend $8 \cdot 10^{10}$ Ladungen beträgt (vgl. hierzu Abb. 16 in 2)).

Feldverhältnisse

Bei der Anfangsspannung V_0 von 1275 V am Zähler beträgt die Feldstärke am Draht

$$E_i = \frac{V_0}{r_i \ln \frac{r_a}{r_i}} = 48000\text{ V/cm.}$$

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen $\lambda_{el} = 5,64 \cdot \lambda_{at}$ ist bei 30 mm Gasdruck etwa 10^{-3} cm , denn λ_{at} ist bei 1 atm etwa 10^{-3} cm , also bei 30 mm Druck $2,5 \cdot 10^{-4}\text{ cm}$, also $\lambda_{el} = 1,4 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$. Der Ort r' , an dem überhaupt zuerst Ionisation durch Elektronenstoß erfolgen kann, und die Feldstärke E' sind dadurch bestimmt, daß dort

$$E' \cdot \lambda_{el} = 11,5\text{ eV}$$

ist, was gerade zur Ionisierung von Methylal, bzw. zu einer Dissoziation durch Elektronenstoß ausreicht^{*)}. Es soll also sein

$$E' = \frac{1275}{r' \cdot 5,29}\text{ V/cm und } \frac{1275 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}}{r' \cdot 5,29} = 11,5\text{ eV,}$$

also

$$r' \sim 30 \cdot 10^{-3}\text{ cm.}$$

Bei r' herrscht eine äußere Feldstärke von $E' = 8500\text{ V/cm}$.

Die gesamte längs eines Radius gebildete Ladungsmenge der Lawine ist also auf einem Abstand von $25 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$ vom Draht zusammengedrängt.

Ausdehnung der primären Lawine

Im Beginn des Bereichs der übergroßen Impulse ist die Ausdehnung der primär entstehenden Lawine in Richtung senkrecht zum Radius noch die von Proportionalimpulsen. Für diese nimmt man eine Ausdehnung von $0,1$ bis $0,2\text{ mm}$ an. Das gesamte stark ionisierte Volumen kann man dann abschätzen, wenn man dieses annähernd als kegelförmiges Volumen senkrecht zur Drahtachse betrachtet mit der Höhe $0,25\text{ mm}$ und dem Durchmesser von z. B. $0,2\text{ mm}$, zu $3,0 \cdot 10^{-3}\text{ mm}^3$.

^{*)} J. Geerk u. H. Neuert, Z. Naturforsch. 5a, 502 (1950).

Ablauf des primären Proportionalimpulses (Stufe)

Die primäre Ionisation ist zunächst gleichmäßig über den ganzen Radius des Zählrohrs verteilt. Die Elektronen kommen also nacheinander in das Gebiet, in dem sie durch Stoßionisation Lawinen erzeugen können.

Da es sich hier (bei 1275 V) um die Bildung von Proportionalimpulsen im beschränkten Proportionalbereich handelt, kann man annehmen, daß die für das α -Teilchen bei radialer Einstrahlung beobachtete Impulsgröße sich praktisch schon einstellt, wenn erst der erste Teil der vom α -Teilchen primär gebildeten Elektronen zum Draht gelaufen ist. Aus der Amplitudenkurve kann man entnehmen, daß z. B. schon die ersten 1000 Elektronen sicher genügen, den beobachteten Impuls zu erzeugen. Jedes dieser Elektronen ist dann etwa 10^6 -fach verstärkt worden. Die etwas später ankommenden Elektronen tragen offenbar nur noch wenig zur Impulsgröße bei, da sie ein durch die inzwischen von den vorhergehenden Lawinen aufgebaute Raumladung geschwächtes Feld vorfinden. Dies ist auch aus dem Oszillogramm des Impulsverlaufs ersichtlich, wenn man sich noch vergegenwärtigt, welche Laufzeit die Elektronen von ihrem Entstehungsort zum Draht benötigen. Diese ist

$$t = \frac{r^2 \ln \frac{r_a}{r_0}}{2k \cdot V_0}$$

Für die Elektronenbeweglichkeit k kann man ohne großen Fehler den von Den Hartogs⁷⁾ für die Beweglichkeit von Elektronen in Alkohol-Dampf gefundenen Wert von $1,6 \cdot 10^5$ cm/sec für $E/p = 1$ verwenden. Für die vorliegenden Verhältnisse ergibt sich daraus z. B. für Elektronen, die nahe der Zählrohrwand ($r = r_a$) gebildet worden sind, $t_a = 3,9 \cdot 10^{-7}$ sec, wobei allerdings die Feldverzerrung infolge der allmählich entstehenden Raumladung nicht berücksichtigt ist. Eine der obigen entsprechende Rechnung zeigt, daß der Impuls, der von den ersten

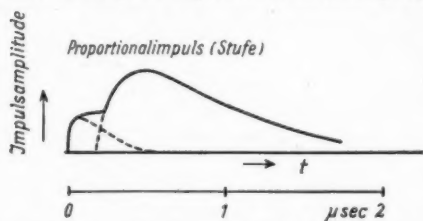


Abb. 2. Übergroßer Impuls mit Proportionalimpuls (Stufe)²⁾

1000 Elektronen gebildet wurde, bereits in wenigen 10^{-8} sec entstanden ist. Dies tritt auch deutlich im steilen Anstieg des Proportionalimpulses zutage.

Aus dem Oszillogramm eines bei niedrigen Spannungen aufgenommenen übergroßen Impulses (vgl. Abb. 2) geht hervor, daß nach etwa $0,2 \mu\text{sec}$ der Anstieg zum übergroßen Impuls einsetzt. Die während eines Zeitintervalls

zwischen einigen 10^{-8} sec und etwa $2 \cdot 10^{-7}$ sec eingetroffenen Elektronen bilden offensichtlich nur schwächere Lawinen. Sie tragen aber auch bei geringerer Verstärkung pro Elektron (von z. B. 10^6) durch die von ihnen insgesamt gebildete negative Ladung dazu bei, das von der positiven Raumladung verursachte Feld zu schwächen.

Die durch den experimentellen Befund nahegelegte Vorstellung über den Ablauf des ersten Teils (Stufe) der Entladung ist also die, daß die ersten ankommenden Elektronen den Proportionalimpuls in wenigen 10^{-8} sec aufbauen. Die später an-

⁷⁾ H. Den Hartogs, F. A. Muller u. S. Van Rooden, Physica 15, 581 (1949).

kommenden Elektronen finden zunächst ein durch die inzwischen entstandene Raumladung geschwächtes Feld vor. Die in der ersten Lawine gebildeten Elektronen sind aber nun bald zum größten Teil zur Anode (Draht) abgewandert, die positiven Ionen beginnen zur Kathode zu wandern; der Proportionalimpuls hat sein Maximum überschritten und klingt ab. In diesem Zeitraum von $1-2 \cdot 10^{-7}$ sec bleibt die positive Raumladung infolge der besonders geringen Ionenbeweglichkeit der hier entstandenen Dampfionen beieinander. (In einem Argon + Alkohol-Zähler ist die Beweglichkeit der Argon-Ionen nach Den Hartogs^{*)} um ein Mehrfaches höher.) Die Raumladungsdichte wird in dem hier vorliegenden Fall sogar noch verstärkt dadurch, daß die von Drahtnähe kommenden Ionen anfangs etwas schneller laufen als die in größerem Abstand vom Draht entstandenen Ionen. Die positive Raumladungsdichte kann man sich aus der anfänglichen Ausdehnung der Lawine abschätzen zu

$$\rho_+ \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ Ionen/cm}^3.$$

Dieser hohe Wert kommt zustande als Folge der in Zählern mit Dampfzufüllung auftretenden besonders hohen Verstärkung im Proportionalbereich^{**)}.

Entstehung des übergroßen Impulses, Kanalaufbau

Mit dem Abwandern des Hauptteils der Elektronen der zuerst entstehenden Lawine während der ersten $2 \cdot 10^{-7}$ sec werden die bleibenden positiven Ionen immer stärker für das nach außen wirksame Feld bestimmend. Diese Verhältnisse erinnern stark an die Bedingungen, die zu dem von Raether^{*)} und von Loeb und Meek^{*)} beschriebenen Durchschlag in Gasen bei höheren $p \cdot d$ -Werten ($p \cdot d$ = Druck mal Schlagweite) führen. Während z. B. bei niedrigen Drucken der Entladungsmechanismus beim Durchschlag in Gasen durch Townsendentladungen charakterisiert ist, herrscht bei höheren Drucken die Mitwirkung der Raumladung der Entladungslawine durch den Aufbau eines Entladungskanals vor. Die Bedingung für diese Art von Entladung ist, daß das durch die Raumladung bestimmte Feld mindestens so groß ist als das normale, nicht raumladungsverzerrte Feld (Loeb und Meek^{*)}, Raether^{*)}). Nach Raether setzt der Mechanismus des Kanalaufbaus ein, wenn mindestens ca. $2 \cdot 10^8$ Ionen im positiven Entladungskopf vorhanden sind. (Hier interessiert eigentlich nur der Kanalaufbau nach der Kathode hin.) Bei den Raetherschen Versuchen war die hohe Zahl positiver Ionen durch Ionisation infolge Elektronenstoß bei so hohen Feldstärken entstanden, die eben der Durchbruchfeldstärke entsprachen, oder noch etwas höher waren. In dem vorliegenden Fall wird die erforderliche hohe Ionendichte künstlich durch einen kräftigen Proportionalimpuls auf engem Raum hervorgerufen. Die Feldstärken sind aber nur in Drahtnähe mit den zum Durchschlag erforderlichen Feldstärken vergleichbar, sie nehmen zur Kathode hin stark ab. Infolge der hohen Raumladungsdichte entsteht eine Feldstärke in Richtung zur Kathode hin, die ebenso groß oder vielleicht etwas größer ist als die ursprünglich vorhandene Feldstärke. Diese genauer anzugeben, stößt auf Schwierigkeiten, da das Feld ja nicht allein durch die Zahl der positiven Ionen und ihre Raumladungsdichte bestimmt ist. Würde man nur diese berücksichtigen, so käme man zu sehr hohen Feldstärken

^{*)} H. Den Hartogs u. F. A. Muller, *Physica* **15**, 789 (1949).

^{**)} E. Fünfer u. H. Neuert, *Helv. phys. Acta* **23**, 142 (1950).

^{*)} H. Raether, *Naturwiss.* **28**, 749 (1940).

pro cm. Man muß vielmehr beachten, daß sich auch negative Ladungen (vorwiegend Elektronen) in großer Zahl im gleichen Volumen wie die positiven Ladungen aufhalten, und die eigentliche, nach außen wirksame Feldstärke durch die räumliche Verteilung der Ladungen beider Vorzeichen bestimmt wird. Der Anteil der noch in der Lawine steckenden negativen Ladungen oder die Aufenthaltsdauer der Lawinenelektronen ist noch sehr unsicher. Man hilft sich deswegen mit Me_{ak}^9 und $Raether^9$) mit einer durch die Erfahrung in homogenen Feldern gestützte Vorstellung von einer wirksamen Feldstärke, die für den Kanalaufbau maßgebend ist. Überträgt man mit Einschränkung, die durch die nicht homogene Feldverteilung im Zählrohr bedingt ist, die für den Kanalaufbau entwickelte Vorstellung auf den hier vorliegenden Fall, so kann man annehmen, daß die nun am Lawinkopf in Richtung zur Kathode hin wirksame Feldstärke 1 bis 2mal so groß ist als die normale Feldstärke.

$$E_{LK} = (1 + k) \cdot E_{norm} \quad \text{mit } k \text{ zwischen } 0 \text{ und } 1.$$

Das hat zur Folge, daß Elektronen, die in diesem Feld auf den Draht zu laufen, erheblich stärker ionisieren als in dem normalen Feld, da der Townsendkoeffizient für Stoßionisation durch Elektronen α/p in dem hier herrschenden Feldstärkenbereich von wenigen 100 V/cm · Torr rasch mit der Feldstärke ansteigt. So hat — unter Zugrundelegung der Tabellen für α/p als Funktion von E/p nach Knoll-Ollendorff und Rompe¹⁰⁾ — eine Verdopplung von E/p eine Erhöhung von α/p auf das 2,5fache zur Folge. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit ist also auf das Zehnfache angestiegen.

Wie aus dem Oszillogramm hervorgeht, setzt bei etwa $2 \cdot 10^{-7}$ sec der übergroße Impuls ein. Aus der Formel für die Elektronenlaufzeit kann man berechnen, daß während dieser Zeit erst etwa 70% aller primären Elektronen zu Draht laufen konnten. Die restlichen 1000—1500 Elektronen können nun gegenüber den zuerst angekommenen Elektronen mit einer z. B. 10fach größeren Ionisierungswahrscheinlichkeit stoßionisieren und rufen damit einen gegenüber dem anfänglichen Proportionalimpuls mehrfach größeren, den übergroßen Impuls hervor. Die dabei entstehenden Ionen schieben den positiven Raumladungskopf weiter zur Kathode hin vor.

Wie aus den Oszillogrammen hervorgeht, erfolgt bei mäßigen Spannungen der Anstieg zum übergroßen Impuls erheblich langsamer als z. B. der Anstieg bei einem Proportionalimpuls. Dies rührt einfach daher, daß die Zeitintervalle zwischen 2 hintereinander in Drahtnähe ankommenden primären Elektronen um so größer werden, je weiter der Entstehungsort vom Draht entfernt ist. Bei den bei mäßigen Spannungen aufgenommenen Impulsen gemäß Abb. 2 beträgt die Anstiegszeit $2 - 3 \cdot 10^{-7}$ sec. Diese Zeit stimmt recht gut mit der Zeitspanne von $2 \cdot 10^{-7}$ bis etwa $4 \cdot 10^{-7}$ sec (vom Anfang des Impulses aus gerechnet) überein, während der die letzten 30% der primären Elektronen in Drahtnähe ankommen.

Bildung von Photonen in der übergroßen Entladung

Die oszillographischen Aufnahmen zeigen, daß der übergroße Impuls eine erheblich größere Halbwertszeit als ein normaler Proportionalimpuls aufweist. Wie z. B. Abb. 3 in ⁹⁾ zeigt, klingt der übergroße Impuls nach Erreichung seines Maximums häufig nicht sofort ab, sondern zeigt einen breiten Rücken. Nachdem der

¹⁰⁾ Knoll-Ollendorff-Rompe, Gasentladungstabellen, Springer, Berlin 1935.

übergroße Impuls einmal entstanden ist, müssen also zusätzliche Prozesse auftreten, die zur Bildung neuer Elektronen führen, die die Entladung noch länger aufrecht erhalten. Die Entstehung der zusätzlichen Elektronen ist wahrscheinlich einer kurzwelligen UV-Strahlung zuzuschreiben. Eine solche spielt bei der Erklärung des Kanalaufbaus durch Raether eine dominierende Rolle. Sie ist von Raether und Mitarb.¹¹⁾ mehrfach nachgewiesen worden. Die Art ihrer Entstehung ist vor kurzem von Hopwood¹²⁾ diskutiert worden. Dieser hält es für wahrscheinlich, daß die Ursache ihres Auftretens in der Rekombination von Elektronen und positiven Ionen in den Gebieten hoher positiver Raumladungsdichte zu suchen ist. Bei der Rekombination zum Grundzustand entstehen Photonen, die das Gas bei Absorption unter günstigen Umständen gerade wieder ionisieren können. Hopwood zeigt, daß mit den neuerdings gefundenen Werten für den Rekombinationskoeffizienten gerade genügend viele Photonen in dem Gebiet hoher Ionendichte gebildet werden, um dann wieder so viele Photoelektronen nachzubilden, daß die Entladung in der herrschenden Stärke aufrecht erhalten bleibt. Ist q_+ die Dichte der positiven Ionen, n_- die Zahl der Elektronen und α_{gr} der Rekombinationskoeffizient für Rekombination in den Grundzustand, dann werden in der Zeit dt

$$dn_{ph} = \alpha_{gr} q_+ \cdot n_- dt$$

Rekombinationsphotonen gebildet. Wendet man diese Betrachtungen auf die oben geschilderten Verhältnisse im Zählrohr an, so kann man die Zahl der während der übergroßen Entladung entstehenden Rekombinationsphotonen abschätzen. Für q_+ kann man mindestens den Wert der schon während des Proportionalimpulses gebildeten Raumladungsdichte einsetzen, also $N_+ > 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. n_- ist die Zahl der während der Entwicklung des übergroßen Impulses entstehenden Elektronen, dt ihre mittlere Verweilzeit im Bereich der starken Raumladung. Die Zahl der für den Aufbau der übergroßen Entladung noch zur Verfügung stehenden primären Elektronen ist oben zu etwa 1000–1500 abgeschätzt worden. Der Verstärkungsfaktor für das einzelne Elektron ist jetzt um ein mehrfaches höher als bei der Entstehung des Proportionalimpulses, also sicher $> 3 \cdot 10^6$. Damit wird $n_- > 3$ bis $5 \cdot 10^6$. Aus der bekannten Beweglichkeit der Elektronen folgt, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Gebiet der starken Raumladung einige 10^{-10} sec oder etwas mehr beträgt.

Für den Rekombinationskoeffizienten α_{gr} kann man nach Hopwood den Wert $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$ verwenden, der in guter Übereinstimmung steht mit dem neuerdings von Becker und Dieminger¹³⁾ gefundenen Werte von $1,9 \cdot 10^{-10}$. Damit wird

$$dn_{ph} > 2 \cdot 10^{-10} \cdot 3 \cdot 10^{14} \cdot 3 \cdot 10^6 \cdot 10^{-10} = 18 \cdot 10^3 \text{ Quanten.}$$

Diese recht kurzwellige ultraviolette Rekombinationsstrahlung wird im Zählrohrfüllgas rasch absorbiert, zum Teil handelt es sich dabei ja um eine resonanzartige Absorption. Der Absorptionskoeffizient beträgt einige hundert cm^{-1} . Legt man z. B. den von Huber und Mitarb.¹⁴⁾ gefundenen Wert für den Absorptions-

¹¹⁾ H. Raether, Z. Physik **110**, 611 (1938); W. Schwiecker, ebenda **116**, 562 (1940).

¹²⁾ W. Hopwood, Proc. phys. Soc. **62**, 657 (1949).

¹³⁾ W. Becker u. W. Dieminger, Z. Naturforsch. **5a**, 308 (1950).

¹⁴⁾ F. Alder, E. Baldinger, P. Huber u. F. Metzger, Helv. phys. Acta **20**, 73 (1947).

koeffizienten der Argon-Anregungsstrahlung von 11,6 eV in Alkohol + Argon von 640 cm^{-1} zugrunde, so erfolgt die Absorption bei dem hier verwendeten Gasdruck in einem Abstand von 1 mm vom Entstehungsort praktisch vollständig.

Lokalisierung der Entladung

Es war noch zu überprüfen, ob an der Entstehung der übergroßen Impulse etwa auch langwellige Photonen mit entsprechend geringerer Absorption im Gas beteiligt sind. Das würde bedeuten, daß dann Photoelektronen aus der Kathode eine Rolle spielen. Dann müßte man allerdings eine rasche Ausbreitung des Entladungsvorgangs über das ganze Zählrohrvolumen erwarten. Die Versuche, die im einzelnen an anderer Stelle beschrieben worden sind^{*)}, ergaben, daß zwar längerwellige Photonen vorhanden und auch noch über größere Entfernungen nachweisbar sind, daß aber die Zahl der von ihnen ausgelösten Sekundärelektronen keinen entscheidenden Beitrag zur Impulsgröße liefert.

Fortbestand der Entladung und Entstehung der übergroßen Ladungsmengen

Von den neugebildeten Photoelektronen wird nur ein durch den Raumwinkel gegebener Teil in das günstige elektrische Feld hineinlaufen. Es genügt, daß ein oder wenige tausend Photoelektronen, also größenordnungsmäßig 10% aller entstehenden Photoelektronen die Feldverhältnisse mit dem vergrößerten Townsendkoeffizienten vorfinden. Die übrigen noch entstehenden Photoelektronen tragen nur wenig zum Impuls bei.

In dieser durch Photoelektronen aufrecht erhaltenen Entladung entstehen weitere Rekombinationsphotonen, die wieder neue Elektronen bilden, so daß es verständlich ist, daß die Entladung zunächst einmal erhalten bleibt. Es kommt dabei zu einem Kanalaufbau in Richtung zur Kathode hin, mit einem starken positiven Raumladungskopf und einem mehr oder weniger neutralen Plasma im Entladungsschlauch zum Draht hin.

Abhängigkeit von der Spannung am Zählrohr

Nach der oben entwickelten Vorstellung muß man erwarten, daß die Impulsgröße mit Erhöhung der Spannung weiter ansteigt. Da beim Kanalaufbau im ebenen Feld die wirksame Feldstärke proportional zur ursprünglichen Feldstärke ist, wird diese also auch im Zählrohr proportional zur Zählrohrspannung ansteigen. Demnach müßte die erreichte Impulsamplitude näherungsweise exponentiell mit der Spannung wachsen, da der Ionisierungskoeffizient α/p in diesem Feldstärkenbereich annähernd proportional mit E/p ansteigt. Wie die Amplitudenkurve der Abb. 1 zeigt, ist dies auch tatsächlich der Fall. Die Amplitudenkurve, die im Bereich der übergroßen Impulse aussagt, daß die Amplitude mit der Spannung so ansteigt, als sei der Einfluß der Raumladung in grober Näherung außer Acht zu lassen, bestätigt demnach, daß es zulässig ist, die für den Fall des ebenen Feldes entwickelte Vorstellung von Kanal-Mechanismus auch im Fall des hier zunächst stark inhomogenen Feldes anzuwenden.

Mit steigender Zählrohrspannung verschwindet die Stufe allmählich. Offenbar treten bereits während der ersten Lawinen so hohe positive Raumladungen auf, daß es sehr rasch zum Aufbau der Kanalentladung kommt. Der anfängliche Proportionalimpuls und die übergroße Entladung gehen ohne Verzug ineinander über.

Die beobachteten Impulsdauern sind recht beträchtlich. Es sind bei höheren Spannungen Halbwertszeiten von 3–5 μ sec gemessen worden^{*)}. Ist die Spannung am Zähler hoch genug, so breitet sich die Kanalentladung schließlich bis zur Kathode aus, es kommt zum Durchschlag im Zählrohr.

Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei radialer Einstrahlung von z. B. α -Teilchen und Auftreten der übergroßen Impulse bei Erhöhung der Zählrohrspannung der Durchschlag in Form eines leuchtenden Kanals zur Kathode um oft mehrere hundert Volt früher auftritt als bei axialer Einstrahlung.

Abklingen der Entladung

Aus den Oszillogrammen geht hervor, daß die übergroße Entladung meist nach 1 oder wenigen μ sec zum Erlöschen kommt. Es kommt bei mäßigen Spannungen demnach nicht zu einem sich bis zur Kathode ausbreitenden Kanalaufbau.

Aus der bekannten Beweglichkeit der positiven Ionen kann man abschätzen, daß diese in 1 oder wenigen μ sec einen Weg von mindestens 1 mm in Richtung zur Kathode zurückgelegt haben. Dort ist die Feldstärke bereits so stark abgesunken, daß der geschilderte Mechanismus sich nicht mehr aufrecht erhalten läßt. In dieser Zeit hat auch die Querdiffusion dazu beigetragen, die Raumladungsdichte unter den für einen Kanal-Mechanismus erforderlichen Grenzwert herabzusetzen.

Herrn Dr. Ewald Fünfer danke ich für zahlreiche Diskussionen.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1950.)

Das Linienspektrum der kristallinen Salze der Seltenen Erden. ¹⁾

Die Aufspaltung der Elektronen-Terme der Ionen der Seltenen Erden im Kristallfeld (Statisches Einatom-Modell), insbesondere beim Bromat-Enneahydrat

Von Hanswalter Giesekeus

(Mit 3 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Der Einfluß des umgebenden (elektrostatischen) Störfeldes auf die 4f-Elektronen der in einen Kristall eingebauten Ionen der Seltenen Erden (SE) wird untersucht. Zuerst wird ein allgemeiner Satz über die Term aufspaltung zueinander komplementärer Konfigurationen abgeleitet und anschließend die Aufspaltung der Terme höchster Multiplizität für die verschiedenen Seltenen Erden im Falle eines speziellen Kristalls explizit berechnet.

Einleitung

Die Spektren der kristallinen Salze der Seltenen Erden (SE) sind durch das Vorkommen scharfer Spektrallinien ausgezeichnet, wie sie sonst nur in Gasen und Dämpfen bekannt sind. Man deutet diese Linien als Übergänge innerhalb der 4f-Schale der SE-Ionen. Diese tief im Innern des Ions gelegene Schale wird beim Einbau in den Kristall in ihrer Struktur nur sehr wenig modifiziert, und man kann deshalb die SE-Ionen in nullter Näherung als frei betrachten und den Einfluß der Umgebung als Störung dieses freien Systems einführen (Strenges Einatom-Modell). Man vernachlässigt dabei im wesentlichen den Elektronenaustausch mit der Umgebung.

Dieses Störfeld, welches man im allgemeinen mit hinreichender Genauigkeit durch ein elektrostatisches Potential beschreiben kann, hebt die Isotropie des Raumes auf. Es hat jedoch, wenn man einen idealen Kristall betrachtet und noch von den Gitterschwingungen infolge der thermischen und der Nullpunkts-Energie absieht (Statisches Modell), die Symmetrie einer der 32 Kristall-Klassen. Infolgedessen wird die Entartung der Terme mit $J \neq 0$ teilweise aufgehoben, jedoch in vielen Fällen nicht vollständig, sondern es bleibt eine gewisse Symmetrie-Entartung und im reinelektrostatischen Feld auch die Kramersche Entartung bestehen. Ebenso bedingt die Symmetrie des Feldes bestimmte Auswahlregeln für die möglichen Übergänge zwischen den verschiedenen Termen durch elektrische Dipol-, Quadrupol- und magnetische Dipolstrahlung²⁾.

¹⁾ D 7, Teil I — stark gekürzte Bearbeitung. Das Original kann aus dem II. Phys. Institut der Universität Göttingen, der dortigen Universitäts-Bibliothek oder vom Verfasser entliehen werden.

²⁾ Diese drei Strahlungsarten treten nach van Vleck³⁾ mit größenordnungsmäßig gleicher Intensität auf, da es nur einen vom Kristallfeld „erzwungenen“ Anteil elektrischer Dipolstrahlung gibt — die freie elektrische Dipolstrahlung ist durch die Laporte-Regel verboten.

³⁾ J. H. van Vleck, J. phys. Chem. 41, 67 (1937).

Zusammenfassende Darstellungen der oben genannten Erscheinungen und ihrer Deutungen findet man bei J. H. van Vleck⁴⁾, G. Joos⁵⁾, R. Tomaschek⁶⁾ und — insbesondere über neuere Ergebnisse — bei K. H. Hellwege⁷⁾. Grundlegend für die Theorie der Term aufspaltung im Kristallfeld waren die mit Hilfe der gruppentheoretischen Methode durchgeführten Untersuchungen von H. Bethe⁸⁾, die später von W. Opechowski⁹⁾ vervollständigt wurden, sowie die Arbeiten von H. A. Kramers¹⁰⁾ zur Deutung der paramagnetischen Eigenschaften der SE-Kristalle. Neuerdings hat Hellwege¹¹⁾ das von Bethe und Opechowski behandelte Problem auf andere Weise (ohne den gruppentheoretischen Formalismus) gelöst und dabei zur übersichtlicheren Bezeichnung der Terme bzw. Formulierung der Auswahlregeln sog. Kristallquantenzahlen benutzt.

Im vorliegenden Teil I dieser Arbeit wird im 1. Kap. nach der Darstellung des Störungsverfahrens (§ 1) unter Benutzung der für Mehrelektronenprobleme sehr bequemen Becker-Leibfried-Methode¹²⁾ ein allgemeiner Satz über die Zuordnung der Terme zueinander komplementärer Konfigurationen bewiesen (§ 2). Nach Bereitstellung der Formeln und Tabellen für die „richtigen Linearkombinationen“ im Falle der Russel-Saunders-Kopplung (§ 3) wird dann im 2. Kap. versucht, das Störpotential der Umgebung eines SE-Ions im Falle eines speziellen Kristalls bekannter Struktur, nämlich des Bromat-Enneahydrats, genähert zu bestimmen (§ 1) und daraus für die Terme der höchsten Multiplizität der verschiedenen SE-Ionen die Größe der Aufspaltung zu berechnen (§ 2 und 3). Zum Schluß werden die gewonnenen Ergebnisse diskutiert und, soweit wie möglich, mit der Erfahrung verglichen (§ 4).

1. Kap.: Das Störungsverfahren

§ 1. Die Matricelemente der Störenergie

Der Ausgangspunkt unserer Betrachtungen sei das Einelektronenproblem bei einem freien Atom, gekennzeichnet durch die Schrödingergl.

$$H \psi_{lm} = E_l \psi_{lm} \quad (1)$$

Der Operator H enthalte die kinetische Energie des Elektrons und das (u. U. durch abgeschlossene Schalen modifizierte) Kernpotential, die ψ_{lm} seien Spinfunktionen, wobei die l und m abkürzend für die Quantenzahlpaare (n, l) und (m_s, m_l) stehen sollen. Um zu einer einfachen Formulierung des n -Elektronenproblems zu kommen, unterwirft man die dem Problem entsprechende zeitabhängige Gl. einer sog. zweiten Quantelung¹³⁾: Man faßt die $\psi(\mathbf{r})$ als Operatoren auf, die auf gewisse Zustände wirken und fordert für sie die Gültigkeit der Jordan-Wignerschen Plus-Vertauschungsrelationen. Dabei nimmt der Hamilton-Operator dieses Systems, wenn man von der Elektronen-Wechselwirkung absieht, die Form

$$\mathcal{H} = \int \psi^*(\mathbf{r}) H \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = (\psi, H \psi) \quad (2)$$

⁴⁾ J. H. van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford 1932, S. 239 ff.

⁵⁾ G. Joos, Erg. exakt. Naturwiss. 18, 78 (1940).

⁶⁾ R. Tomaschek, Erg. exakt. Naturwiss. 20, 268 (1942).

⁷⁾ K. H. Hellwege, Naturwiss. 34, 225 (1947).

⁸⁾ H. Bethe, Ann. Physik (5) 3, 133 (1929).

⁹⁾ W. Opechowski, Physica 7, 552 (1940).

¹⁰⁾ H. A. Kramers, Proc. Acad. Amsterdam 32, 1176 (1929); 33, 959 (1930); 35, 1272 (1932); 36, 17 (1933).

¹¹⁾ K. H. Hellwege, Ann. Physik (6) 4, 95 (1948); 4, 127 (1948); 4, 136 (1948); 4, 143 (1948); 4, 150 (1948); 4, 357 (1949).

¹²⁾ R. Becker u. G. Leibfried, Z. Physik 125, 347 (1948).

¹³⁾ Vgl. R. Becker u. G. Leibfried (l. c.)

an. Man führt weiter eine Transformation im Hilbert-Raum

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} a_{lm} \psi_{lm}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

durch, worin die $\psi_{lm}(\mathbf{r})$ die Eigenfunktionen der Gl. (1) bedeuten und der Operatorcharakter somit auf die a_{lm} übertragen ist. Für diese gelten dann ebenfalls Plus-Vertauschungsrelationen. Man findet nun alle Eigenzustände des Operators der Gesamtladung durch fortgesetztes Anwenden der Operatoren a_{lm}^* auf einen Zustand Φ_0 :

$$\Phi_{l_1 m_1 \dots l_n m_n} = a_{l_n m_n}^* \dots a_{l_1 m_1}^* \Phi_0^{(14)}. \quad (4)$$

Sie haben in bezug auf den Operator der Gesamtladung den stets ganzzahligen Eigenwert n (n -Elektronen-Problem) und sind gegenüber einer Vertauschung der Indizespaare antisymmetrisch (Pauli-Prinzip). Φ_0 bedeutet dabei anschaulich den Zustand Vakuum und es gilt

$$a_{lm} \Phi_0 = 0 \quad (5)$$

für alle l und m .

Wir wollen nun den Hamiltonoperator (2) mit Hilfe der Transformation (3) umformen, fügen jedoch vorher zum Schrödingeroperator H noch eine beliebige Störung $V(\mathbf{r})$ hinzu. Damit erhalten wir

$$\mathcal{H} = \sum_{l'm', lm} a_{l'm'}^* a_{lm} (H_{l'm', lm} + V_{l'm', lm}), \quad (6)$$

wo die $H_{l'm', lm}$ und $V_{l'm', lm}$ die Matrixelemente der betreffenden Operatoren mit den Eigenfunktionen der Gl. (1) bedeuten. $H_{l'm', lm}$ ist, wie ebenfalls aus Gl. (1) folgt, diagonal und in bezug auf die m konstant. Betrachten wir $V(\mathbf{r})$ als klein gegenüber H und beschränken uns auf die erste Näherung des Störungsverfahrens, so können wir auch die gesamte Matrix $H_{l'm', lm} + V_{l'm', lm}^{(1)}$ leicht diagonalisieren: Wir bilden mit Hilfe einer geeignet gewählten unitären Transformation aus den a_{lm} neue Operatoren \bar{a}_{lm} , die man stets so bestimmen kann, daß

$$\mathcal{H} = \sum_{lm} \bar{a}_{lm}^* a_{lm} (E_l^{(0)} + E_l^{(1)}) \quad (7)$$

wird. Die zugehörigen Eigenzustände $\Phi_{l_1 \bar{m}_1 \dots l_n \bar{m}_n}$ sind ganz analog zu denjenigen der Gl. (4) aus den \bar{a}_{lm}^* aufgebaut und die Eigenwerte lauten:

$$E_{l_1 \bar{m}_1 \dots l_n \bar{m}_n} = \sum_{r=1}^n (E_{l_r}^{(0)} + E_{l_r}^{(1)}). \quad (8)$$

Es ist jedoch aus später ersichtlichen Gründen oft zweckmäßig, die Reihenfolge der beiden eben durchgeführten Schritte — unitäre Transformation und Berechnung der Matrixelemente in bezug auf die vorliegenden Zustände, der letztere ist hier zur Bestimmung der Eigenwerte vereinfacht — umzukehren. Deshalb sollen noch die Matrixelemente von

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{l'm'} a_{l'm'}^* a_{lm} V_{l'm', lm} \quad (9)$$

¹⁴⁾ Bei Becker-Leibfried (l.c.) steht hier noch ein Normierungsfaktor $1/\sqrt{n!}$. Wir können diesen jedoch weglassen, wenn wir vereinbaren, daß alle Summationen unter Beachtung der Nebenbedingung

$$(l_1 m_1) > (l_2 m_2) > \dots > (l_n m_n)$$

ausgeführt werden sollen. Damit diese Ungleichung sinnvoll ist, muß man ein für allemal eine Rangordnung der in den Klammern zusammengefaßten Indizes festsetzen.

in bezug auf die $\Phi_{l_1 m_1 \dots l_n m_n}$ berechnet werden. Eine einfache Rechnung, worin nur die Gl. (4) und die Vert.-Rel. benutzt werden, ergibt dafür — wir lassen die Indizes l_v im folgenden weg:

$$V_{m_1 \dots m_n, m_1 \dots m_n}^{(1)} = \sum_{v=1}^n V_{m_v m_v} \quad (10)$$

$$V_{m_1 \dots m'_v \dots m_n, m_1 \dots m_v \dots m_n}^{(1)} = V_{m'_v m_v} \quad \text{für } m'_v \neq m_v.$$

In dem letzteren Ausdruck muß man dann noch m'_v auf den rechten Platz rücken, so daß die Bedingung der Anm. ¹⁴⁾ erfüllt wird, wobei auf den Vorzeichenwechsel bei der Transposition zu achten ist. Alle andern Elemente dagegen, bei denen, wenn wir von der Reihenfolge absehen, mehr als ein Index $m'_v \neq m_v$ vorkommt, verschwinden.

§ 2. Ein Satz über die Aufspaltung der Terme zueinander komplementärer Konfigurationen

Wir betrachten die Zustände äquivalenter Elektronen, d. h.

$$l_1 = l_2 = \dots = l_n = l.$$

Dann gibt es als Folge der Plus-Vertauschungsrel. (d. h. des Pauli-Prinzips) stets einen Zustand $\Phi_{m_1 \dots m_N}$ (nämlich den der abgeschlossenen Schale), so daß für alle m — wir lassen den Index l wieder weg —

$$a_m^* \Phi_{m_1 \dots m_N} = 0 \quad (11)$$

gilt. Dabei ist wegen

$$-l \leq m_l \leq l \quad \text{und} \quad m_s = \pm 1/2$$

bekanntlich

$$N = 2(2l + 1).$$

Dieser Zustand hat nun große Ähnlichkeit mit Φ_0 . Sein Bahn- und Drehimpuls verschwinden z. B. ebenfalls. Diese Analogie bringen wir formal durch Einführung eines neuen Operators

$$b_m = a_m^* \quad (12)$$

zum Ausdruck, sowie dadurch, daß wir obigen Zustand $\tilde{\Phi}_0$ nennen. Da für die b_m die gleichen Vert.-Rel. wie für die a_m gelten, so können wir aus $\tilde{\Phi}_0$ in genau der gleichen Weise wie früher aus Φ_0 neue Zustände aufbauen:

$$\tilde{\Phi}_{m_1 \dots m_n} = b_{m_n}^* \dots b_{m_1}^* \tilde{\Phi}_0^{(15)} \quad (13)$$

Wie man unmittelbar einsieht, ist

$$\tilde{\Phi}_{m_1 \dots m_n} = \Phi_{-m_{n+1} \dots -m_N} \quad (14)$$

Wir nennen $\tilde{\Phi}_{m_1 \dots m_n}$ die zu $\Phi_{m_1 \dots m_n}$ komplementäre Konfiguration. Zueinander komplementäre Konfigurationen haben den gleichen Bahn- und Spindrehimpuls um die z-Achse.

¹⁴⁾ Anschaulich: Während Anwendung des Operators a_m^* auf einen Zustand Hinzufügung eines Elektrons mit dem Drehimpuls m um die z-Achse bedeutet, so bedeutet Anwendung von $b_m^* = a_{-m}^*$ Wegnahme eines Elektrons mit dem Drehimpuls $-m$, bzw. in der neuen Ausdruckweise: Hinzufügung eines „Loches“ vom Drehimpuls m um die z-Achse.

Es sollen nun die Matricelemente der Störenergie zum Zustand $\tilde{\Phi}_{m_1 \dots m_n}$ bestimmt werden. Dazu formen wir Gl. (9) mit Hilfe der Gl. (12) und der Vert.-Rel. um zu

$$\mathcal{H}^{(1)} = \Gamma - \sum_{m' m} b_m^* b_{m'} V_{m' m}^* \quad \text{mit} \quad \Gamma = \sum_{\nu=1}^N V_{m_\nu m_\nu}. \quad (15)$$

Hier wurde die Hermitezität der Matrix $V_{m' m}$ benutzt. Damit erhalten wir aber dann, analog wie die Gl. (10) aus dem Ausdruck (9):

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{m_1 \dots m_n, m_1 \dots m_n}^{(1)} &= \Gamma - \sum_{\nu=1}^n V_{m_\nu m_\nu}^* \\ \tilde{V}_{m_1 \dots m'_\nu \dots m_n, m_1 \dots m_\nu \dots m_n}^{(1)} &= -V_{m'_\nu m_\nu}^* \quad \text{für} \quad m'_\nu \neq m_\nu. \end{aligned} \quad (16)$$

Läßt man den uninteressanten konstanten Summanden Γ weg, der doch nur das Niveau bestimmt, von dem aus die Energie einer komplementären Konfiguration zu messen ist, so kann man dies in der Form

$$\tilde{V}_{m'_1 \dots m'_n, m_1 \dots m_n}^{(1)} = -V_{-m'_1 \dots -m'_n, -m_1 \dots -m_n}^{(1)*} \quad (17)$$

ausdrücken und somit beide Matrizen durch die gleiche Transformation auf Diagonalform bringen. Dabei erhält man dann:

$$\tilde{E}_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_n}^{(1)} = -E_{-m_1 \dots -m_n}^{(1)*}. \quad (18)$$

Wir haben bisher die Wechselwirkung der Elektronen völlig vernachlässigt. Gl. (18) gilt also nur, wenn $V(\mathbf{r})$ groß gegen diese Wechselwirkung ist, etwa im Grenzfall der sog. (j, j)-Kopplung oder bei Anwesenheit extrem starker äußerer elektrischer oder magnetischer Felder. Dieser Fall ist aber in der Praxis viel seltener gegeben als der andere, daß die elektrostatische Wechselwirkung alle andern überwiegt. Wir müssen sie deshalb mitberücksichtigen.

Der Hamilton-Operator der elektrostatischen Wechselwirkung [vgl. Becker-Leibfried, l. c. Gl. (11) und (12)] ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(W)} &= \sum_{m' m, \mu' \mu} W_{m' m, \mu' \mu} a_{m'}^* a_{\mu'}^* a_\mu a_m \\ &= W - 2 \sum_{m' m} W_{-m' -m}^* b_{m'}^* b_m + \sum_{m' m, \mu' \mu} W_{-m' -m, -\mu' -\mu}^* b_{m'}^* b_{\mu'}^* b_\mu b_m, \end{aligned} \quad (19)$$

wo die $W_{m' m, \mu' \mu}$ die sog. Austauschintegrale und die $W_{m' m}$ bzw. W Linearkombinationen dieser Größen bedeuten. Man kann hieraus leicht die zugehörigen Matricelemente berechnen, doch ergibt sich dabei keine so einfache Beziehung wie die der Gl. (17) für die $V(\mathbf{r})$ -Störung, so daß man die Matrizen $\tilde{W}_{m'_1 \dots m'_n, m_1 \dots m_n}$ und $W_{-m'_1 \dots -m'_n, -m_1 \dots -m_n}$ nicht durch die gleiche unitäre Transformation auf Hauptachsen bringen kann. D. h. wir können im allgemeinen Fall aus dem Spektrum eines Systems von n äquivalenten Elektronen nicht unmittelbar auf dasjenige des dazu komplementären Systems schließen.

Allerdings gelingt dies teilweise, wie wir nun zeigen wollen, in der Näherung der Russel-Saunders-Kopplung, d. h. wenn die Elektronenwechselwirkung groß ist gegen den Einfluß der summarisch durch $V(\mathbf{r})$ beschriebenen Störungen. In diesem Fall kann man $W_{m'_1 \dots m'_n, m_1 \dots m_n}$ allein diagonalisieren, mit Hilfe der dabei gefundenen „richtigen Linearkombinationen“ der $\Phi_{m_1 \dots m_n}$ die Matricelemente in bezug auf diese neuen Zustände berechnen und damit dann ein Störungsverfahren erster Näherung durchführen, welches jetzt nur noch diejenigen Matricelemente

benutzt, die zu Zuständen gehören, deren Entartung durch die Elektronenwechselwirkung noch nicht aufgehoben ist.

Die aufzusuchenden „richtigen Linearkombinationen“ sind in vielen Fällen bekanntlich schon vollständig durch ihr Transformationsverhalten gegenüber Raumdrehungen bestimmt¹⁶⁾ und lassen sich durch die Quantenzahlen S und L des Spin- bzw. Bahndrehimpulses kennzeichnen¹⁷⁾:

$$\Psi_{SLM_S M_L} = \sum_{m_1 \dots m_n} \sigma_{SLM_S M_L, m_1 \dots m_n} \Phi_{m_1 \dots m_n}, \quad (20)$$

$$\tilde{\Psi}_{SLM_S M_L} = \sum_{m_1 \dots m_n} \tilde{\sigma}_{SLM_S M_L, m_1 \dots m_n} \tilde{\Phi}_{m_1 \dots m_n}^{18)}.$$

Dabei ist ganz allgemein

$$\sigma_{SLM_S M_L, m_1 \dots m_n} = \tilde{\sigma}_{SL-M_S-M_L, -m_1 \dots -m_n} = \delta(M_S M_L) \sum_{\nu=1}^n m_{\nu} \delta_{SLM_S M_L, m_1 \dots m_n}^{(1)}, \quad (21)$$

und somit können wir Gl. (17) umformen zu

$$\tilde{V}_{SLM_S' M_L', SLM_S M_L}^{(1)} = -V_{SL-M_S'-M_L', SL-M_S-M_L}^{(1)*}. \quad (22)$$

Wenn wir diese Matrizen diagonalisieren, so haben wir

$$\tilde{E}_{SLK}^{(1)} = -E_{SL-K}^{(1)}, \quad (23)$$

wo K die verschiedenen Terme zu gleichem S und L numeriert. Der bei Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung für die $V(\tau)$ -Störung allgemein gültige Satz gilt also mit gewissen oben genannten Einschränkungen auch dann für diese, wenn jene gerade den Hauptteil der Störung ausmacht. Ein bekannter Spezialfall dieses Satzes, nämlich wenn man $V(\tau)$ als Spin-Bahn-Störung auffaßt, ist die Regel, daß in erster Näherung die Feinstrukturaufspaltung komplementärer Konfigurationen bis auf Inversion die gleiche ist.

Wir interessieren uns nun im besonderen für den Fall, daß $V(\tau)$ außer der Spin-Bahn-Störung noch ein elektrostatisches Potential — wir denken dabei an das Kristallfeld — jedoch keine magnetischen Felder enthält, und wir wollen speziell annehmen, daß die Störung durch das Kristallfeld klein gegen die Spin-Bahn-Störung ist²⁰⁾. Dann kann man die Zustände des Systems durch

$$\Psi_{SLJM} = \sum_{M_S M_L} \sigma_{SLJM, SLM_S M_L} \Psi_{SLM_S M_L}, \quad (24)$$

$$\tilde{\Psi}_{SLJM} = \sum_{M_S M_L} \tilde{\sigma}_{SLJM, SLM_S M_L} \tilde{\Psi}_{SLM_S M_L}$$

¹⁶⁾ Das wird im folgenden Paragraphen deutlich, wo wir gerade diese Eigenschaft zur expliziten Bestimmung der Zustände benutzen werden.

¹⁷⁾ Wir sprechen im folgenden stets von diesen Fällen, den sog. „Einfachtermen“. Für „Mehrfachterme“ — d. h. wenn es mehrere Zustände zum gleichen S , L , M_S und M_L gibt, die man dann nur durch explizites Ausführen der obengenannten Hauptachsen-Transformation trennen kann — gilt das Gesagte für die Summen der Matrixelemente zu gleichen S , L , M_S und M_L .

¹⁸⁾ Man beachte, daß die m_{ν} Zahlenpaare bedeuten. Den $(m_s)_{\nu}$ korrespondiert M_S , den $(m_l)_{\nu}$ entsprechend M_L .

¹⁹⁾ Dabei ist über einen an sich willkürlichen, allen Koeffizienten zu gleichem S und L gemeinsamen Faktor vom Betrag eins verfügt.

²⁰⁾ Dies ist bei den 4f-Elektronen der SE-Ionen im Kristall allgemein der Fall, nicht aber z. B. bei den sich im übrigen ganz ähnlich verhaltenden 3d-Elektronen der Ionen der Elemente der Eisen-Gruppe.

beschreiben, wobei sich die Koeffizienten — diesmal ausnahmslos — eindeutig durch das Transformationsverhalten des Gesamtsystems gegenüber Raumdrehungen, (durch die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses gekennzeichnet,) bestimmen lassen, und man findet für die Koeffizienten hier eine Gl. (21) ganz analoge Beziehung.

Wenn wir nun unter $V(r)$ nur noch die Kristallfeldstörung verstehen — durch obige Transformation (24) wurde ja die Matrix der Spin-Bahn-Störung diagonalisiert — so folgt dafür ebenfalls:

$$\tilde{V}_{SLJM', SLJM}^{(1)} = -V_{SLJ-M', SLJ-M}^{(1)*}. \quad (25)$$

Es soll nun die Tatsache ausgenutzt werden, daß es sich beim Kristallfeld um ein (praktisch) rein elektrostatisches Potential handelt. Dann gilt nämlich nach Kramers¹⁹⁾ (dritte dort zit. Arb.) die Formel — wir lassen die Indizes SLJ weg:

$$V_{-M'-M}^* = (-1)^{M'-M} V_{M'M}, \quad (26)$$

und damit geht Gl. (25) über in

$$\tilde{V}_{M'M}^{(1)} = (-1)^{M'-M+1} V_{M'M}^{(1)}. \quad (27)$$

Hiermit können wir die Kristallfeldaufspaltung der Terme komplementärer Konfigurationen leicht berechnen, wenn die zur ursprünglichen Konfiguration gehörenden Terme bekannt sind. Das Aufspaltungsbild ist, wie wir schon früher allgemeiner sahen — vgl. Gl. (23) — bis auf Inversion gleich, doch ist die Zuordnung der Kristallquantenzahlen im allgemeinen nicht einfach spiegelbildlich dieselbe.

Eine noch weitergehende Aussage kann man für das in der Mitte der Reihe der SE stehende Gd ($4f^7$) machen. Hier ist nämlich jeder nicht mehrfach auftretende Term zu sich selbst komplementär, und damit folgt aus Gl. (27) sofort

$$V_{M'M}^{(1)} = 0, \text{ wenn } M' - M \text{ gerade ist.} \quad (28)$$

Das bedeutet: Die Hauptdiagonale und jede zweite Parallelreihe der Störmatrix verschwinden²¹⁾. Da die Hauptdiagonale meist den größten Beitrag zur Aufspaltung liefert, so wird diese also in solchen Fällen beim Gd besonders klein sein. Sie verschwindet sogar streng beim Vorhandensein von Symmetrien mit geradzahligem Deck- oder Inversionsachse, da dann alle Glieder der ungeradzahligten Reihen aus Symmetriegründen null sind. Für Mehrfachterme braucht dies, genau

²¹⁾ Im Falle $J = 3/2$ würde also beim Gd die Störmatrix beim Fehlen jeder Raumsymmetrie die allgemeine Gestalt haben:

$$\begin{pmatrix} 0 & V_{3/2, 1/2} & 0 & 0 \\ V_{3/2, 1/2}^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -V_{3/2, 1/2} \\ 0 & 0 & -V_{3/2, 1/2}^* & 0 \end{pmatrix}$$

Bei ungerader Elektronenzahl (d. h. halbzahligen M -Werten) verschwinden die Elemente der Nebendiagonale stets als Folge der Gl. (26). Das bedingt dann die zweifache Entartung aller Terme [die sog. Kramerssche Entartung, vgl. dazu ¹⁹⁾ (zweite dort zit. Arb.) und ²²⁾].

²²⁾ H. A. Kramers, Quantentheorie (Eucken-Wolff, Hd. u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 1). Leipzig 1938, S. 390.

wie unsere früheren Ergebnisse, nicht zu gelten, doch müssen da gleichartige Terme mindestens paarweise zueinander invertiert sein, denn im Falle des Gd ist die Elektronenwechselwirkung für komplementäre Konfigurationen natürlich gleich.

Der hier abgeleitete und diskutierte Satz wurde, wenn auch nicht in dieser Allgemeinheit, bereits von G. J. Kynch²³⁾ gefunden. Seine Folgerung in bezug auf das Verschwinden der Aufspaltung beim Gd trifft allerdings, wie oben gezeigt wurde, nicht allgemein zu²⁴⁾.

§ 3. Zustände von Systemen mit mehreren äquivalenten f -Elektronen im Falle der Russel-Saunders-Kopplung (Berechnung der Koeffizienten ${}^{(I)}s_{SLJM}, {}^{(I)}s_{LM_S M_L}$ und ${}^{(I)}s_{LM_S M_L, m_1 \dots m_n}$)

Will man über die bisher gemachten allgemeinen Aussagen hinaus detailliertere Feststellungen über die Aufspaltung der Termkomponenten im Kristallfeld machen, so muß man das Störpotential $V(r)$ kennen und seine Matrix-Elemente in bezug auf ein System von n äquivalenten f -Elektronen berechnen. Wegen des Ergebnisses des vorigen Paragraphen genügt es, $n = 1 \dots 7$ zu betrachten. Der Rechnungsgang zerfällt in mehrere Teile: Zuerst bestimmt man die Matrixelemente für das (spinfreie) Eielektronensystem und aus diesem durch Linearkombination diejenigen der Mehrelektronensysteme [s. § 1, Gl. (10)]. Nun ist aber die Störung des Kristallfeldes so schwach, daß ihre Zustände, wie oben gesagt, genähert durch die Ψ_{SLJM} beschrieben werden²⁵⁾. Infolgedessen müssen wir die Koeffizienten

${}^{(I)}s_{SLM_S M_L, m_1 \dots m_n}$ für Systeme von n äquivalenten f -Elektronen und die ${}^{(I)}s_{SLJM}, {}^{(I)}s_{LM_S M_L}$ zur Zusammensetzung des S - und L -Systems für die Spinquantenzahlen $S = 1/2 \dots 3$ berechnen. Die Methoden hierzu sind in Condon-Shortleys Monographie²⁶⁾ ausführlich dargestellt. Deshalb sollen hier, abgesehen von einer vereinfachten Methode zur Bestimmung der ${}^{(I)}s_{SLJM}, {}^{(I)}s_{LM_S M_L}$, nur die Ergebnisse, soweit Condon-Shortley sie nicht bringen, angegeben werden.

Zuerst die Berechnung der ${}^{(I)}s_{SLJM}, {}^{(I)}s_{LM_S M_L}$ — wir schreiben, um anzudeuten, daß diese Formel für die Zusammensetzung zweier beliebiger Systeme mit den Drehimpulsen j_1 und j_2 gilt, ${}^{(I)}s_{j_1 j_2 JM, j_1 j_2 m_1 m_2}$. Den allgemeinen Ausdruck dafür hat E. Wigner angegeben²⁷⁾.

Diese Gleichung — sie enthält einen langen Summenausdruck — ist in den meisten Fällen sehr unbequem zu handhaben, doch läßt sich in dem speziellen Fall $m_2 = j_2$ (ebenso natürlich für $m_2 = -j_2$) die Summation ausführen und man erhält dann:

$${}^{(I)}s_{j_1 j_2 JM, j_1 j_2 M - j_2 j_2} = (-1)^{j_1 + j_2 - J} \sqrt{\frac{(2J+1)(J+j_1-j_2)!}{(J+j_1+j_2+1)!}} \cdot \sqrt{\frac{{}^2j_2}{(J-j_1+j_2)}} \frac{(j_1+j_2-M)!(J+M)!}{(j_1-j_2+M)!(J-M)!} \quad (29)$$

²³⁾ G. J. Kynch, Trans. Faraday Soc. **33**, 1402 (1937).

²⁴⁾ In bezug auf die Multiplett-Aufspaltung des Gd gilt dagegen obige Konsequenz in der Näherung der Russel-Saunders-Kopplung allgemein, da diese ja von M gar nicht abhängt.

²⁵⁾ Das ist bekanntlich keine sehr gute Näherung, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung die Russel-Saunders-Kopplung merklich stört. Aber auch dann sind die Ψ_{SLJM} jedenfalls die gegebenen Ausgangszustände für die zweite Näherung des Störungsverfahrens.

²⁶⁾ E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra. Cambridge 1935.

²⁷⁾ E. Wigner, Gruppentheorie. Berlin 1931.

Tabelle 1. Die Koeffizienten $\varepsilon_{j0j2jM,15/2M-mm}$

j	$m = \frac{5}{2}$	$m = \frac{3}{2}$
$j + \frac{5}{2}$	$\sqrt{j + M - \frac{3}{2}} \left(j + M - \frac{1}{2} \right) \cdots \left(j + M + \frac{5}{2} \right)$	$\sqrt{5 \left(j - M + \frac{5}{2} \right) \left(j + M - \frac{1}{2} \right) \cdots \left(j + M + \frac{5}{2} \right)}$
$j + \frac{3}{2}$	$-\sqrt{5 \left(j - M + \frac{5}{2} \right) \left(j + M - \frac{3}{2} \right) \cdots \left(j + M + \frac{3}{2} \right)}$	$-(3j - 5M + \frac{15}{2}) \sqrt{\left(j + M - \frac{1}{2} \right) \left(j + M + \frac{1}{2} \right) \left(j + M + \frac{3}{2} \right)}$
$j + \frac{1}{2}$	$\sqrt{10 \left(j - M + \frac{3}{2} \right) \left(j - M + \frac{5}{2} \right) \left(j + M - \frac{3}{2} \right) \cdots \left(j + M + \frac{1}{2} \right)}$	$\left(j - 5M + \frac{9}{2} \right) \sqrt{2 \left(j - M + \frac{3}{2} \right) \left(j + M - \frac{1}{2} \right) \left(j + M + \frac{1}{2} \right)}$
$j - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{10 \left(j - M + \frac{1}{2} \right) \cdots \left(j - M + \frac{5}{2} \right) \left(j + M - \frac{1}{2} \right)}$	$\left(j + 5M - \frac{7}{2} \right) \sqrt{2 \left(j - M + \frac{1}{2} \right) \left(j - M + \frac{3}{2} \right) \left(j + M - \frac{1}{2} \right)}$
$j - \frac{3}{2}$	$\sqrt{5 \left(j - M - \frac{1}{2} \right) \cdots \left(j - M + \frac{5}{2} \right) \left(j + M - \frac{3}{2} \right)}$	$-(3j + 5M - \frac{9}{2}) \sqrt{\left(j - M - \frac{1}{2} \right) \left(j - M + \frac{1}{2} \right) \left(j - M + \frac{3}{2} \right)}$
$j - \frac{5}{2}$	$-\sqrt{\left(j - M - \frac{3}{2} \right) \cdots \left(j - M + \frac{3}{2} \right) \left(j - M + \frac{5}{2} \right)}$	$\sqrt{5 \left(j - M - \frac{3}{2} \right) \cdots \left(j - M + \frac{3}{2} \right) \left(j + M - \frac{3}{2} \right)}$

j	$m = \frac{1}{2}$	Nenner
$j + \frac{5}{2}$	$\sqrt{10 \left(j - M + \frac{3}{2} \right) \left(j - M + \frac{5}{2} \right) \left(j + M + \frac{1}{2} \right) \cdots \left(j + M + \frac{5}{2} \right)}$	$\sqrt{(2j + 1)(2j + 2) \cdots (2j + 4)(2j + 5)}$
$j + \frac{3}{2}$	$-\left(j - 5M + \frac{5}{2} \right) \sqrt{2 \left(j - M + \frac{3}{2} \right) \left(j + M + \frac{1}{2} \right) \left(j + M + \frac{3}{2} \right)}$	$\sqrt{2j(2j + 1) \cdots (2j + 3)(2j + 5)}$
$j + \frac{1}{2}$	$\left[-2j(j + 1) + M(10M - 4j - 8) + \frac{3}{2} \right] \sqrt{j + M + \frac{1}{2}}$	$\sqrt{(2j - 1) \cdots (2j + 1)(2j + 3)(2j + 4)}$
$j - \frac{1}{2}$	$\left[2j(j + 1) - M(10M + 4j - 4) - \frac{3}{2} \right] \sqrt{j - M + \frac{1}{2}}$	$\sqrt{(2j - 2)(2j - 1)(2j + 1) \cdots (2j + 3)}$
$j - \frac{3}{2}$	$\left(j + 5M - \frac{3}{2} \right) \sqrt{2 \left(j - M - \frac{1}{2} \right) \left(j - M + \frac{1}{2} \right) \left(j + M - \frac{1}{2} \right)}$	$\sqrt{(2j - 3)(2j - 1) \cdots (2j + 1)(2j + 2)}$
$j - \frac{5}{2}$	$-\sqrt{10 \left(j - M - \frac{3}{2} \right) \cdots \left(j - M + \frac{1}{2} \right) \left(j + M - \frac{3}{2} \right)}$	$\sqrt{(2j - 8)(2j - 2) \cdots 2j(2j + 1)}$

Die Koeffizienten für $m < 0$ erhält man aus denjenigen für $|m|$ dadurch, daß man M durch $-M$ ersetzt und in der zweiten, dritten und sechsten Zeile noch mit -1 multipliziert.

Tabelle 2. Die Koeffizienten $\varepsilon_{j2jM,15/2M-mm}$

$j - \frac{3}{2}$
 $-\sqrt{10} \left(j - M - \frac{3}{2} \right) \cdots \left(j - M + \frac{1}{2} \right) \left(j + M - \frac{3}{2} \right) \left(j + M - \frac{1}{2} \right)$
 Die Koeffizienten für $m < 0$ erhält man aus denjenigen für $|m|$ dadurch, daß man M durch $-M$ ersetzt und in der zweiten, vierten und sechsten Zeile noch mit -1 multipliziert.

Tabelle 2. Die Koeffizienten $a_{j,2} M, j, 3 M - m$

J	$m = 3$	$m = 2$
$j + 3$	$\sqrt{6} (j + M - 2) (j + M - 1) \cdots (j + M + 2) (j + M + 3)$	$\sqrt{6} (j - M + 3) (j + M - 1) \cdots (j + M + 3)$
$j + 2$	$-\sqrt{6} (j - M + 3) (j + M - 2) \cdots (j + M + 2)$	$-(4j - 6M + 12) \sqrt{6} (j + M - 1) \cdots (j + M + 2)$
$j + 1$	$\sqrt{15} (j - M + 2) (j - M + 3) (j + M - 2) \cdots (j + M + 1)$	$(j - 3M + 4) \sqrt{10} (j - M + 2) (j + M - 1) \cdots (j + M + 1)$
j	$-\sqrt{20} (j - M + 1) \cdots (j - M + 3) (j + M - 2) \cdots (j + M)$	$-(M - 1) \sqrt{120} (j - M + 1) (j - M + 2) (j + M - 1) (j + M)$
$j - 1$	$\sqrt{15} (j - M) \cdots (j - M + 3) (j + M - 2) (j + M - 1)$	$-(j + 3M - 3) \sqrt{10} (j - M) \cdots (j - M + 2) (j + M - 1)$
$j - 2$	$-\sqrt{6} (j - M - 1) \cdots (j - M + 3) (j + M - 2)$	$(4j + 6M - 8) \sqrt{6} (j - M - 1) \cdots (j - M + 2)$
$j - 3$	$\sqrt{6} (j - M - 2) (j - M - 1) \cdots (j - M + 2) (j - M + 3)$	$-\sqrt{6} (j - M - 2) \cdots (j - M + 2) (j + M - 2)$
J	$m = 1$	$m = 0$
$j + 3$	$\sqrt{15} (j - M + 2) (j - M + 3) (j + M) \cdots (j + M + 3)$	$\sqrt{20} (j - M + 1) \cdots (j - M + 3) (j + M + 1) \cdots (j + M + 3)$
$j + 2$	$-(j - 3M + 3) \sqrt{10} (j - M + 2) (j + M) \cdots (j + M + 2)$	$M \sqrt{120} (j - M + 1) (j - M + 2) (j + M + 1) (j + M + 2)$
$j + 1$	$[5M(3M - 2j - 5) - j(j - 3) + 10] \sqrt{6} (j + M) (j + M + 1)$	$[10M^2 - 2j(j + 2)] \sqrt{3} (j - M + 1) (j + M + 1)$
j	$-\sqrt{5} M (M - 1) - j(j + 1) + 21 \sqrt{12} (j - M + 1) (j + M)$	$4M [5M^2 - 3j(j + 1) + 1]$
$j - 1$	$[5M(3M + 2j - 3) - j(j + 5) + 6] \sqrt{6} (j - M) (j - M + 1)$	$-[10M^2 - 2(j^2 - 1)] \sqrt{3} (j - M) (j + M)$
$j - 2$	$-(j + 3M - 2) \sqrt{10} (j - M - 1) \cdots (j - M + 1) (j + M - 1)$	$M \sqrt{120} (j - M - 1) (j - M) (j + M - 1) (j + M)$
$j - 3$	$\sqrt{15} (j - M - 2) \cdots (j - M + 1) (j + M - 2) (j + M - 1)$	$-\sqrt{20} (j - M - 2) \cdots (j - M) (j + M - 2) \cdots (j + M)$
J	Nenner	
$j + 3$	$\sqrt{2} (j + 1) (2j + 2) \cdots (2j + 5) (2j + 6)$	
$j + 2$	$\sqrt{2} j (2j + 1) \cdots (2j + 4) (2j + 6)$	
$j + 1$	$\sqrt{2} (j - 1) \cdots (2j + 2) (2j + 4) (2j + 5)$	
j	$\sqrt{2} (j - 2) \cdots 2j (2j + 2) \cdots (2j + 4)$	
$j - 1$	$\sqrt{2} (j - 3) (2j - 2) 2j \cdots (2j + 3)$	
$j - 2$	$\sqrt{2} (j - 4) (2j - 2) \cdots (2j + 1) (2j + 2)$	
$j - 3$	$\sqrt{2} (j - 4) (2j - 3) \cdots 2j (2j + 1)$	

Die Koeffizienten für $m < 0$ erhält man aus denjenigen für $|m|$ dadurch, daß man M durch $-M$ ersetzt und in der zweiten, vierten und sechsten Zeile noch mit -1 multipliziert.

Hat man diese Koeffizienten bestimmt, so kann man daraus mit Hilfe einer einfachen Rekursionsformel

$$\begin{aligned} \sqrt{(j_2 - m_2 + 1)(j_2 + m_2)} s_{j_1 j_2 J M, j_1 j_2 m_1 m_2 - 1} &= \sqrt{(J - M)(J + M + 1)} s_{j_1 j_2 J M + 1, j_1 j_2 m_1 m_2} \\ &- \sqrt{(j_1 - M + m_2)(j_1 + M - m_2 + 1)} s_{j_1 j_2 J M, j_1 j_2 m_1 - 1 m_2} \end{aligned} \quad (30)$$

alle weiteren (d. h. für $m_2 < j_2$) berechnen²⁸⁾.

Wir stellen die so bestimmten Werte für $j_2 = 5/2$ und $j_2 = 3$ — für kleinere j_2 -Werte sind die entsprechenden Koeffizienten bei Condon-Shortley (l. c. S. 76—77) tabuliert — in Tab. 1 und 2 zusammen.

Wesentlich mühsamer ist im allgemeinen die Berechnung der $s_{SLM_S M_L, m_1 \dots m_n}^{(D)}$. Nur im Falle $n = 2$ braucht man diese nicht gesondert zu bestimmen, sondern kann mit den oben berechneten Koeffizienten auskommen. Man setzt danach die Bahnpulse der beiden Elektronen zusammen — damit hat man schon die Singulett-Terme — und koppelt dann für die Triplets noch Spin und Bahn zusammen.

Diese Methode ist jedoch für mehr als zwei äquivalente Elektronen nicht mehr in so einfacher Weise anwendbar²⁹⁾, sondern es ist dann zweckmäßig, das Pauli-Prinzip von Anfang an in das Verfahren einzubeziehen, d. h. mit Spinfunktionen zu rechnen. Wir benutzen eine Rekursionsmethode nach Gray und Wills³¹⁾ (vgl. auch Condon-Shortley l. c. S. 226ff.). Diese baut auf der Slaterschen Methode zur Bestimmung der Terme einer Konfiguration äquivalenter Elektronen auf und verwendet die Eigenschaft der Operatoren

$$S = \frac{1}{\hbar} (S_x - i S_y), \quad A = \frac{1}{\hbar} (L_x - i L_y), \quad (31)$$

bei Anwendung auf einen Zustand mit den Quantenzahlen M_S bzw. M_L oder m , bzw. m , einen neuen Zustand mit um eine Einheit erniedrigten Quantenzahlen herzustellen.

In den Tab. 3—5 geben wir nun die Koeffizienten $s_{SLM_S M_L, m_1 \dots m_n}^{(D)}$ für die Terme höchster Multiplizität der Konfigurationen f bis f^{32}). Darin führen wir abkürzend die Bezeichnungen

$$\begin{aligned} \Psi_{SLM_S M_L} &= \{SLM_S M_L\} \\ \Phi_{m_1 \dots m_n} &= \{m_1 \dots m_n\} \end{aligned} \quad (32)$$

²⁸⁾ Condon-Shortley (l. c. S. 74) empfehlen die Benutzung einer zweiten Rekursionsformel für den Übergang von J nach $J + 1$. Doch ist diese recht un bequem zu handhaben und deshalb die direkte Berechnung der ersten Spalte mit Hilfe unserer Gl. (29) einfacher.

²⁹⁾ Neuerdings ist eine Arbeit von G. Racah³⁰⁾ erschienen, in welcher unter Benutzung gruppentheoretischer Hilfsmittel auch für mehrere äquivalente f -Elektronen ein Verfahren zur Bestimmung der richtigen Linearkombinationen angegeben wird, welches in etwa dem hier genannten entspricht. Ob dieses Verfahren bequemer zu handhaben ist als das im folgenden von uns benutzte, müßte noch untersucht werden.

³⁰⁾ G. Racah, Physic. Rev. **62**, 438 (1942); **63**, 367 (1943) und insbesondere **76**, 1352 (1949).

³¹⁾ N. M. Gray and L. A. Wills, Physic. Rev. **38**, 248 (1931).

³²⁾ Die Eigenfunktionen zu f und f^2 geben wir nur, damit die Komplementarität zu f^2 bzw. f^3 in bezug auf die Bahndrehimpulse anschaulich wird. Die Tabellen sind dabei so eingerichtet, daß die zueinander komplementären Konfigurationen stets über- bzw. nebeneinander stehen.

Die Koeffizienten für negatives M_L sind nicht angegeben, da diese mit $|M_L|$ praktisch übereinstimmen. Ebenso wurden die Eigenfunktionen für $M_S < S$ nicht aufgeführt, da die Zahlenwerte unserer Matricelemente

$$V_{M'_S M'_L, M_S M_L} = \delta_{M'_S M_S} \delta_{M'_L M_L} V_{M'_S M'_L} \quad (33)$$

von M_S unabhängig sind.

Tabelle 3
Die Eigenfunktionen der f -Dubletts und f^6 -Septetts

f	$\left\{\frac{1}{2}, 3, \frac{1}{2}, 3\right\} = \{3^+\}$	f^6	$\{3, 3, 3, 3\} = \{3^+ 2^+ 1^+ 0^+ - 1^+ - 2^+\}$
	$\left\{\frac{1}{2}, 3, \frac{1}{2}, 2\right\} = \{2^+\}$		$\{3, 3, 3, 2\} = \{3^+ 2^+ 1^+ 0^+ - 1^+ - 3^+\}$
	$\left\{\frac{1}{2}, 3, \frac{1}{2}, 1\right\} = \{1^+\}$		$\{3, 3, 3, 1\} = \{3^+ 2^+ 1^+ 0^+ - 2^+ - 3^+\}$
	$\left\{\frac{1}{2}, 3, \frac{1}{2}, 0\right\} = \{0^+\}$		$\{3, 3, 3, 0\} = \{3^+ 2^+ 1^+ - 1^+ - 2^+ - 3^+\}$

Tabelle 4
Die Eigenfunktionen der f^2 -Triplets und f^5 -Sextetts

f^2	$\{1, 5, 1, 5\} = \{3^+ 2^+\}$ $\{1, 5, 1, 4\} = \{3^+ 1^+\}$	f^1	$\left\{\frac{5}{2}, 5, \frac{5}{2}, 5\right\} = \{3^+ 2^+ 1^+ 0^+ - 1^+\}$ $\left\{\frac{5}{2}, 5, \frac{5}{2}, 4\right\} = \{3^+ 2^+ 1^+ 0^+ - 2^+\}$	
f^2		$\{3^+ 0^+\}$	$\{2^+ 1^+\}$	
	f^5	$\{3^+ 2^+ 1^+ - 1^+ - 2^+\}$	$\{3^+ 2^+ 1^+ 0^+ - 3^+\}$	
$\{1, 5, 1, 3\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 5, \frac{5}{2}, 3\right\}$	$\sqrt{2/3}$	$\sqrt{1/3}$	
$\{1, 3, 1, 3\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 3, \frac{5}{2}, 3\right\}$	$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{2/3}$	
f^2		$\{3^+ - 1^+\}$	$\{2^+ 0^+\}$	
	f^5	$\{3^+ 2^+ 0^+ - 1^+ - 2^+\}$	$\{3^+ 2^+ 1^+ - 1^+ - 3^+\}$	
$\{1, 5, 1, 2\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 5, \frac{5}{2}, 2\right\}$	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{2/3}$	
$\{1, 3, 1, 2\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 3, \frac{5}{2}, 2\right\}$	$\sqrt{2/3}$	$-\sqrt{1/3}$	
f^2		$\{3^+ - 2^+\}$	$\{2^+ - 1^+\}$	$\{1^+ 0^+\}$
	f^5	$\{3^+ 1^+ 0^+ - 1^+ - 2^+\}$	$\{3^+ 2^+ 0^+ - 1^+ - 3^+\}$	$\{3^+ 2^+ 1^+ - 2^+ - 3^+\}$
$\{1, 5, 1, 1\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 5, \frac{5}{2}, 1\right\}$	$\sqrt{5/42}$	$\sqrt{27/42}$	$\sqrt{10/42}$
$\{1, 3, 1, 1\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 3, \frac{5}{2}, 1\right\}$	$\sqrt{2/3}$	0	$-\sqrt{1/3}$
$\{1, 1, 1, 1\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 1, \frac{5}{2}, 1\right\}$	$\sqrt{3/14}$	$-\sqrt{5/14}$	$\sqrt{6/14}$
f^2		$\{3^+ - 3^+\}$	$\{2^+ - 2^+\}$	$\{1^+ - 1^+\}$
	f^5	$\{2^+ 1^+ 0^+ - 1^+ - 2^+\}$	$\{3^+ 1^+ 0^+ - 1^+ - 3^+\}$	$\{3^+ 2^+ 0^+ - 2^+ - 3^+\}$
$\{1, 5, 1, 0\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 5, \frac{5}{2}, 0\right\}$	$\sqrt{1/42}$	$\sqrt{16/42}$	$\sqrt{25/42}$
$\{1, 3, 1, 0\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 3, \frac{5}{2}, 0\right\}$	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{1/3}$
$\{1, 1, 1, 0\}$	$\left\{\frac{5}{2}, 1, \frac{5}{2}, 0\right\}$	$\sqrt{9/14}$	$-\sqrt{4/14}$	$\sqrt{1/14}$

Tabelle 5
Die Eigenfunktionen der f^3 -Quartetts und f^4 -Quintetts

f^3	$\left\{\frac{3}{2}, 6, \frac{3}{2}, 6\right\} = \{3+2+1+\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 6, \frac{3}{2}, 6\right\} = \{3+2+0+\}$	f^4	$\{2, 6, 2, 6\} = \{3+2+1+0+\}$ $\{2, 6, 2, 5\} = \{3+2+1+-1+\}$		
f^3		$\{3+2+-1+\}$ $\{3+2+0+-1+\}$	$\{3+1+0+\}$ $\{3+2+1+-2+\}$		
$\left\{\frac{3}{2}, 6, \frac{3}{2}, 4\right\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 4, \frac{3}{2}, 4\right\}$	$\{2, 6, 2, 4\}$ $\{2, 4, 2, 4\}$	$\sqrt{6/11}$ $\sqrt{5/11}$	$\sqrt{5/11}$ $-\sqrt{6/11}$		
f^3		$\{3+2+-2+\}$ $\{3+1+0+-1+\}$	$\{3+1+-1+\}$ $\{3+2+0+-2+\}$	$\{2+1+0+\}$ $\{3+2+1+-3+\}$	
$\left\{\frac{3}{2}, 6, \frac{3}{2}, 3\right\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 4, \frac{3}{2}, 3\right\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 3, \frac{3}{2}, 3\right\}$	$\{2, 6, 2, 3\}$ $\{2, 4, 2, 3\}$ $\{2, 3, 2, 3\}$	$\sqrt{2/11}$ $\sqrt{25/44}$ $\sqrt{1/4}$	$\sqrt{8/11}$ $-\sqrt{1/44}$ $-\sqrt{1/4}$	$\sqrt{1/11}$ $-\sqrt{18/44}$ $\sqrt{2/4}$	
f^3		$\{3+2+-3+\}$ $\{2+1+0+-1+\}$	$\{3+1+-2+\}$ $\{3+1+0+-2+\}$	$\{3+0+-1+\}$ $\{3+2+-1+-2+\}$	$\{2+1+-1+\}$ $\{3+2+0+-3+\}$
$\left\{\frac{3}{2}, 6, \frac{3}{2}, 2\right\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 4, \frac{3}{2}, 2\right\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 3, \frac{3}{2}, 2\right\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 2, \frac{3}{2}, 2\right\}$	$\{2, 6, 2, 2\}$ $\{2, 4, 2, 2\}$ $\{2, 3, 2, 2\}$ $\{2, 2, 2, 2\}$	$\sqrt{1/33}$ $\sqrt{75/308}$ $\sqrt{1/4}$ $\sqrt{10/21}$	$\sqrt{15/33}$ $\sqrt{80/308}$ 0 $-\sqrt{6/21}$	$\sqrt{8/33}$ $-\sqrt{6/308}$ $-\sqrt{2/4}$ $\sqrt{5/21}$	$\sqrt{9/33}$ $-\sqrt{147/308}$ $\sqrt{1/4}$ 0
f^3		$\{3+1+-3+\}$ $\{2+1+0+-2+\}$	$\{3+0+-2+\}$ $\{3+1+-1+-2+\}$	$\{2+1+-2+\}$ $\{3+1+0+-3+\}$	$\{2+0+-1+\}$ $\{3+2+-1+-3+\}$
$\left\{\frac{3}{2}, 6, \frac{3}{2}, 1\right\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 4, \frac{3}{2}, 1\right\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 3, \frac{3}{2}, 1\right\}$ $\left\{\frac{3}{2}, 2, \frac{3}{2}, 1\right\}$	$\{2, 6, 2, 1\}$ $\{2, 4, 2, 1\}$ $\{2, 3, 2, 1\}$ $\{2, 2, 2, 1\}$	$\sqrt{8/66}$ $\sqrt{135/308}$ $\sqrt{1/4}$ $\sqrt{8/42}$	$\sqrt{25/66}$ $\sqrt{30/308}$ $-\sqrt{2/4}$ $-\sqrt{1/42}$	$\sqrt{18/66}$ $-\sqrt{15/308}$ $\sqrt{1/4}$ $-\sqrt{18/42}$	$\sqrt{15/66}$ $-\sqrt{128/308}$ 0 $\sqrt{15/42}$

Tabelle 5 (Fortsetzung)

f^3		$\{3+0+-3+\}$	$\{3+-1+-2+\}$	$\{2+1+-3+\}$	$\{2+0+-2+\}$	$\{1+0+-1+\}$
	f^4	$\{2+1+-1+-2+\}$	$\{3+0+-1+-2+\}$	$\{2+1+0+-3+\}$	$\{3+1+-1+-3+\}$	$\{3+2+-2+-3+\}$
$\left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\} 6, \frac{3}{2}, 0$	$\{2, 6, 2, 0\}$	$\sqrt{81/462}$	$\sqrt{50/462}$	$\sqrt{50/462}$	$\sqrt{256/462}$	$\sqrt{25/462}$
$\left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\} 4, \frac{3}{2}, 0$	$\{2, 4, 2, 0\}$	$\sqrt{72/154}$	$\sqrt{9/154}$	$\sqrt{9/154}$	$-\sqrt{32/154}$	$-\sqrt{32/154}$
$\left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\} 3, \frac{3}{2}, 0$	$\{2, 3, 2, 0\}$	0	$-\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/2}$	0	0
$\left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\} 2, \frac{3}{2}, 0$	$\{2, 2, 2, 0\}$	$\sqrt{9/42}$	$-\sqrt{2/42}$	$-\sqrt{2/42}$	$-\sqrt{4/42}$	$\sqrt{25/42}$
$\left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\} 0, \frac{3}{2}, 0$	$\{2, 0, 2, 0\}$	$\sqrt{1/7}$	$-\sqrt{2/7}$	$-\sqrt{2/7}$	$\sqrt{1/7}$	$-\sqrt{1/7}$

ein und deuten dabei die $(m_s)_v$ -Werte $\pm 1/2$ durch obere Indizes + oder - an den $(m_l)_v$ -Werten an.

Man findet ganz allgemein, daß die Zustände $\{SLM_s M_L\}$ mit abnehmendem M_s und M_L immer mehr Summanden enthalten. Doch braucht man, wenn man nur einige Multipletts mit großen L - bzw. J -Werten bestimmen will, die Berechnung der Linearkombination nicht für alle M_L durchzuführen sondern nur für so viele, daß dadurch der Zustand mit $M = J$ bestimmt ist. Die andern Terme bestimmt man dann nach einer von Becquerel und Opechowski³³⁾ mitgeteilten Formel, in welcher das Verhältnis der Matrixelemente V_{JM} — getrennt für die einzelnen Glieder der Entwicklung des Potentials nach Kugelfunktionen — angegeben ist.

2. Kap.: Die Aufspaltung der Elektronenterme beim SE-Bromat-Enneahydrat

§ 1. Kristallstruktur und Störpotential

Die wasserhaltigen Salze der SE — die meisten überhaupt bekannten kristallinen SE-Verbindungen gehören zu dieser Gruppe — geben besonders scharfe Spektrallinien und sind deshalb bevorzugt untersucht worden. Leider ist trotz verschiedener Untersuchungen bei den meisten dieser Salze die kristallographische Struktur nur sehr ungenau bekannt. Eine Ausnahme bildet das $R(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ³⁴⁾, bei welchem die Punktlagen der Gitterbausteine ziemlich genau bestimmt werden konnten³⁵⁾. Abb. 1 gibt speziell die Struktur des Nd-Bromats, doch kristallisieren alle SE isomorph mit höchstens in engen Grenzen variabler Gitterkonstanten³⁶⁾. Für diese Struktur soll nun das Kristallfeld in der Umgebung eines SE-Ions genähert berechnet werden.

Dazu idealisieren wir die H_2O -Molekeln, welche dieses Ion umgeben, durch Dipole, die radial von ihm weggerichtet sind und die das Dipolmoment der freien Wassermolekeln besitzen. Dabei vernachlässigen wir also das beträchtliche H_2O -Quadrupolmoment, (dessen Orientierung uns jedoch völlig unbekannt ist,) sicher vorhandene, wenn auch vermutlich kleine Abweichungen der Dipole aus der radialen Richtung sowie den wahrscheinlich beträchtlichen Einfluß der zusätzlichen Polarisation der Molekeln durch das Kristallfeld, den man aber auch nicht abschätzen kann, da man die Polarisierbarkeit des Wassers

³³⁾ J. Becquerel u. W. Opechowski, Physica 6, 1039 (1939).

³⁴⁾ R steht in Formeln summarisch für die verschiedenen SE-Atome.

³⁵⁾ Strukturbericht 1939, Z. Kristallogr. Erg. Bd. 7, 29 u. 135 (1943).

³⁶⁾ Vgl. z. B. die Untersuchungen von I. Oftedal³⁷⁾ in bezug auf den Gang der Gitterkonstanten bei den SE-Fluoriden.

³⁷⁾ I. Oftedal, Z. physik. Chem. (B) 5, 272 (1929); (B) 13, 190 (1931).

bei solch extrem hohen Feldstärken nicht kennt³⁸⁾. Völlig vernachlässigt wird auch die Polarisation der Elektronenhülle des betrachteten R^{+++} -Ions, was in bezug auf die $5s^2 5p^6$ -Schale nicht ganz unbedenklich ist.

Weiter ersetzen wir die BrO_3 -Komplexe durch Punktladungen, vernachlässigen also die Anteile ihrer höheren Momente und wir verschieben deren Orte ein wenig (d. h. fast innerhalb der Grenzen der angegebenen Meßgenauigkeit) in vertikaler Richtung, so daß sie in die Ebene der R^{+++} -Ionen hineinfallen. Die Hydrathüllen der benachbarten SE -Ionen werden vollständig vernachlässigt, da in ihrer Entwicklung nach Kugelfunktionen nur Quadrupol- und höhere Momente auftreten und deren Beitrag zum Gesamtpotential, wie man leicht übersieht, sehr gering ist. Die Symmetrieklasse des so idealisierten Kristalls ist D_{3h} , während die des Realkristalls nur C_{3v} ist.

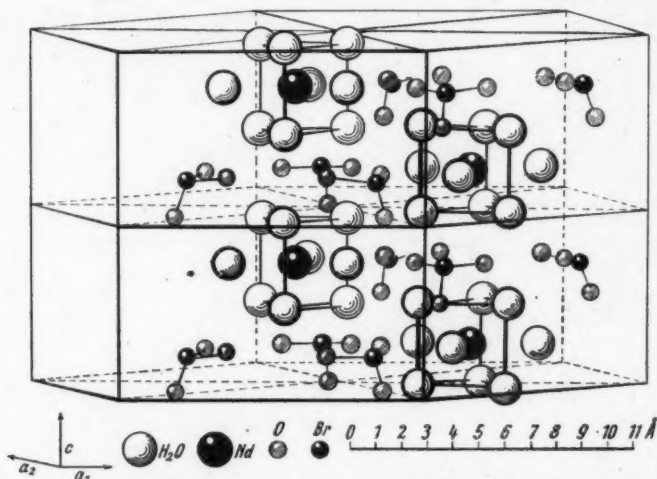


Abb. 1. Neodymbromat-Enneahydrat $Nd[BrO_3]_3 \cdot 9H_2O$

Wir entwickeln das Kristallfeld-Potential $V(r)$ nach Kugelfunktionen, wobei wir den Kern des herausgegriffenen R^{+++} -Ions als Aufpunkt wählen:

$$V(r) = \sum_{\lambda\mu} V_{\lambda\mu}(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(r) Y_{\lambda\mu}(\vartheta, \varphi). \quad (34)$$

Unter den oben gemachten Voraussetzungen nehmen die Entwicklungskoeffizienten $v_{\lambda\mu}(r)$ dann die einfache Gestalt

$$v_{\lambda\mu}(r) = v_{\lambda\mu} \cdot r^\lambda \quad (35)$$

an, wobei

$$v_{\lambda\mu} = \sum_i (v_i)_{\lambda\mu} \quad (36)$$

sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Teilchen zusammensetzt. Für eine Punktladung q_i mit den Kugelkoordinaten (R_i, Θ_i, Φ_i) erhalten wir auf Grund

³⁸⁾ Die Kenntnis dieser Größe für Feldstärken von unserer Größenordnung ist für die Theorie der Flüssigkeiten von besonderer Bedeutung. Vielleicht ist es möglich, durch einen Vergleich der im folgenden berechneten Aufspaltung mit der beobachteten eine zum wenigsten grobe Abschätzung dafür zu gewinnen.

elementarer Überlegungen den Ausdruck:

$$(v_i)_{\lambda\mu} = -4\pi e q_i \frac{1}{2\lambda+1} \frac{Y_{\lambda\mu}^*(\Theta_i, \Phi_i)}{R_i^{\lambda+1}}, \quad (37)$$

für einen radial vom Aufpunkt weggerichteten Dipol vom Moment p_i , wie man aus der vorigen Formel leicht erhält, entsprechend:

$$(v_i)_{\lambda\mu} = 4\pi e p_i \frac{\lambda+1}{2\lambda+1} \frac{Y_{\lambda\mu}(\Theta_i, \Phi_i)}{R_i^{\lambda+2}}. \quad (38)$$

Zur Störung erster Näherung tragen nun, wie aus der Laporte-Regel folgt, nur Glieder mit geradzahligem λ bei; wegen der Symmetrie D_{3h} ³⁹⁾ sind nach Addition aller Teilchen gleichen Abstandes nur die Koeffizienten mit $\mu \equiv 0 \pmod{6}$

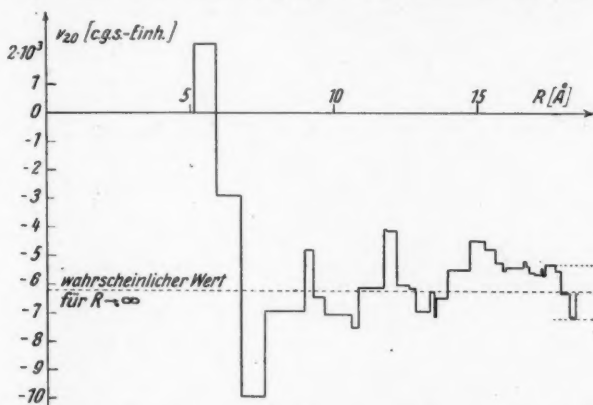


Abb. 2. Der Beitrag der R^{+++} - und BrO_3^- -Ionen innerhalb einer Kugelumgebung mit $r \leq R$ zum V_{20} -Glied des Kristallfeld-Störpotentials

von null verschieden. Ebenso trägt das (kugelsymmetrische) V_{00} -Glied nicht zur Aufspaltung bei. Infolgedessen brauchen wir nur die Glieder v_{20} , v_{40} , v_{60} , $v_{6\pm 6}$ usw. zu berücksichtigen. Zu den drei letztgenannten Koeffizienten und zum Dipol-Anteil von v_{20} trägt wegen der hohen Potenzen von R_i im Nenner praktisch nur die allernächste Umgebung bei, anders dagegen beim Punktladungs-Anteil von v_{20} : Es wurden die Beiträge der Punktladungen mit $R_i \leq 18,5 \text{\AA}$ — d. h. von 76 R^{+++} - und 198 BrO_3^- -Ionen — bestimmt, und Abb. 2 zeigt, daß selbst bei Berücksichtigung einer so großen Umgebung noch eine ziemliche Unsicherheit bleibt. Man erhält für die ersten vier Koeffizienten das Ergebnis (in c. g. s.-Einheiten):

$$\begin{aligned} v_{20} &= -10,53 \cdot 10^3 & v_{60} &= -2,75 \cdot 10^{34} \\ v_{40} &= -4,05 \cdot 10^{19} & v_{6\pm 6} &= 6,80 \cdot 10^{34}. \end{aligned}$$

Der Beitrag der Hydrat-Hülle beträgt bei v_{20} 41,0%, bei v_{40} dagegen 96,2% und bei v_{60} sogar 98,6%. Bei den Punktladungen verhalten sich die Beiträge der R^{+++} -Ionen zu den BrO_3^- -Ionen etwa wie 5:3.

³⁹⁾ Man kann sich diese Klasse durch eine 6-zählige Inversionsachse und eine dazu parallele Spiegelebene erzeugt denken.

Exkurs: Eine analoge Rechnung bei den wasserfreien SE-Fluoriden

In gleicher Weise sollte das Störpotential eines wasserfreien SE-Salzes, nämlich des RF_3 bestimmt werden⁴⁰⁾. Seine Struktur ist von Oftedal (l. c.) untersucht worden, und es wurde von diesem eine „Idealstruktur“ angegeben, welche die Lagen der R^{+++} -Ionen exakt, die der F^- -Ionen jedoch nur genähert bestimmt. Eine der oben durchgeführten ganz analoge Rechnung unter Zugrundelegung dieser Idealstruktur ergab jedoch trotz Berücksichtigung der Beiträge aller Ionen innerhalb einer Kugelumgebung von etwa 10 \AA — das sind 68 R^{+++} - und 196 F^- -Ionen — einen Wert von nur

$$v_{20} = 3,69 \cdot 10^3 \text{ c. g. s.-Einh.}$$

Dies ist mit den Beobachtungen nicht in Einklang zu bringen, denn diese zeigen, daß die Aufspaltung der Fluorid-Terme durchweg größer ist als die der Bromat-Terme. v_{20} andererseits bewirkt, wie aus den Rechnungen des § 2 folgt, den Hauptteil dieser Aufspaltung, deshalb müßte man oben einen wesentlich größeren Wert erwarten. Am plausibelsten ist es wohl, diese Diskrepanz durch eine zu starke Idealisierung der Kristallstruktur zu erklären; die Abweichungen der Punktlagen der F^- -Ionen von der in der Idealstruktur angenommenen dürften dann allerdings kaum so gering sein wie Oftedal meint.

§ 2. Die Matrixelemente des spinfreien Einelektronensystems

Zur Bestimmung der Matrixelemente der Störenergie müssen wir zuerst die Eigenfunktionen des Einelektronenproblems kennen. Der Winkelanteil ist bekanntlich, da es sich um ein f -Elektron handelt, durch die Y_{3m} mit $-3 \leq m \leq 3$ gegeben. Der Radialteil ist dagegen sicher nicht durch elementare Funktionen darzustellen, da das $4f$ -Elektron ja noch unter dem Einfluß der Elektronen der abgeschlossenen Schalen steht, müßte also etwa nach der Hartree-Methode numerisch bestimmt werden. Wir wollen jedoch das Problem weitgehend idealisieren, indem wir mit Wasserstoff-Eigenfunktionen rechnen und die Abschirmung summarisch durch Einführung einer „effektiven Kernladungszahl“ berücksichtigen. Dabei entnehmen wir diese Größen einer Untersuchung von H. Gobrecht⁴¹⁾, worin sie aus der Multiplettstruktur der tiefsten Terme bestimmt wurden.

Wir überspringen die einzelnen Schritte der Rechnung und ihre Ergebnisse⁴²⁾, aus denen z. B. folgt, daß es vernünftig war, die Entwicklung des Störpotentials nach den Gliedern mit $\lambda = 6$ abzubrechen und geben in Tab. 6 gleich die vollständigen Matrixelemente für die Z_{eff} -

Tabelle 6
Die Matrixelemente des spinfreien Einelektronensystems (in cm^{-1})

$m' m$	$V_{m' m}^{\text{(Pr)}}$	$V_{m' m}^{\text{(Eu)}}$
0, 0	—115,8	—104,8
$\pm 1, \pm 1$	— 81,6	— 74,3
$\pm 2, \pm 2$	9,7	8,2
$\pm 3, \pm 3$	129,8	118,5
$\pm 3, \mp 3$	0,9	0,7

Werte 27,3 (Pr) und 28,6 (Eu) in spektroskopischen Einheiten. Alle hier nicht aufgeführten Elemente verschwinden. Diese $V_{m' m}$ -Werte sind die Ausgangselemente für die Berechnung der Term aufspaltung bei den n -Elektronensystemen (einschließlich des Einelektronensystems mit Spin).

⁴⁰⁾ Eine Mischung verschiedener isomorph kristallisierender SE-Fluoride bildet das Mineral Tysonit.

⁴¹⁾ H. Gobrecht, Ann. Physik (5) **31**, 760 (1938).

⁴²⁾ Eine allgemeine Formel für die Matrixelemente des Winkelteils der Eigenfunktionen findet man bei J. A. Gaunt⁴³⁾ (s. auch bei Condon-Shortley l. c. S. 176); für die wichtigsten Spezialfälle gibt Bethe (l. c.) die Werte explizit an.

⁴³⁾ J. A. Gaunt, Trans. Roy. Soc. Canada A **228**, 151 (1929).

§ 3. Die Aufspaltung der Elektronenterme der verschiedenen SE

Da die Methoden zur Berechnung der Term aufspaltung und die dazu notwendigen Koeffizientenschemata im 1. Kap. vollständig gegeben wurden, können wir uns im folgenden auf die Mitteilung der Ergebnisse beschränken.

a) Die Konfigurationen $4f(\text{Ce})$ und $4f^{13}(\text{Yb})$. Die Konfiguration besteht nur aus den Termen $^2F_{5/2}$ und $^2F_{7/2}$, von denen beim Ce der erste der Grundterm ist, beim Yb dann nach der bekannten Regel der zweite. Tab. 7 gibt die berechnete Aufspaltung beim Ce. Dabei wurde allerdings die eff. Kernladung des Eu anstatt derjenigen des Ce benutzt, was einen Unterschied von etwa 9% ausmacht⁴¹⁾. Abgesehen von der Inversion aller Terme (nach Kap. 1, § 2) ist das Aufspaltungsbild beim Yb fast dasselbe. Nur rücken wegen der höheren eff. Kernladungszahl die Terme dort um 23% näher zusammen.

Tabelle 7
Die Aufspaltung der $4f$ - (Cer-) Terme (in cm^{-1})

	J	$M = \pm 7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$
2F	$7/2$	118,5	24,0	-50,7	-91,7
	$5/2$	—	102,7	-15,4	-87,4

Die aus den $V_{MM'}$ durch Diagonalisieren gewonnenen Energiewerte stimmen mit den Diagonalelementen V_{MM} praktisch überein — der Unterschied beträgt nur etwa 10^{-2} cm^{-1} . Da bei den folgenden Konfigurationen mit ungerader Elektronenzahl die Verhältnisse ganz ähnlich liegen, so vernachlässigen wir bei diesen die Nichtdiagonalglieder weiterhin stets. Auch bezeichnen wir die Termkomponenten in den entsprechenden Tabellen weiter mit M , anstatt nach Hellwege¹¹⁾ die Kristallquantenzahlen μ_1 und S einzuführen. Infolge der Kramersschen Entartung sind hier — wie bei allen Konfigurationen mit ungerader Elektronenzahl — alle Terme in Strenge zweifach entartet.

b) Die Konfigurationen $4f^2(\text{Pr})$ und $4f^{12}(\text{Tb})$. Es gibt ein Singulett- und ein Triplett-System. Grundterm ist beim Pr der 3H_4 -Term, beim Tb der 3H_4 -Term. Tab. 8 gibt die Aufspaltung sämtlicher Pr-Terme. Beim Tb ist die Aufspaltung um etwa 32% geringer.

Tabelle 8
Die Aufspaltung der $4f^2$ - (Praseodym-) Terme (in cm^{-1})
α) Die Singulett

	$M = \pm 6$	5	4	3	2	1	0
1I_6	259,6	139,5	32,5	-56,3	-122,7	-163,8	-177,7
1H_5	—	139,5	48,2	-14,6	-54,7	-76,6	-83,6
1G_4	—	—	35,1	-1,6	-12,7	-14,0	-13,6
1F_3	—	—	—	-43,3	-3,2	27,2	38,6
1D_2	—	—	—	—	-85,7	48,0	75,4
1P_1	—	—	—	—	—	-80,4	160,8
1S_0	—	—	—	—	—	—	0,0

⁴¹⁾ d. h. die Terme rücken enger zusammen als oben gegeben. Diese und alle folgenden Angaben gleicher Art gelten für den dominierenden Beitrag des V_{20} -Gliedes, da Z_{eff} hier im Nenner quadratisch eingeht. Die Beiträge der höheren Glieder nehmen, den höheren Potenzen von Z_{eff} in den entsprechenden Gleichungen zufolge, mit dem Wachsen dieser Größe noch stärker ab.

Tabellg 8 (Fortsetzung)

 β) Die Triplets

	J	$M = \pm 6$	5	4	3	2	1	0
3H	6	139,5	63,4	6,8	-33,6	-60,3	-75,5	-80,4
	5	—	124,3	44,6	-11,8	-48,9	-69,9	-76,6
	4	—	—	121,7	24,3	-36,7	-69,5	-79,8
	J	$M = \pm 4$	3	2	1	0		
3F	4	-43,3	-13,2	11,6	28,0	33,7		
	3	—	-33,3	-0,6	20,2	27,2		
	2	—	—	-30,4	14,3	32,1		
	J	$M = \pm 2$	1	0				
3P	2	-80,4	40,2	80,4				
	1	—	40,2	-80,4				
	0	—	—	0,0				

Bei Konfigurationen mit gerader Elektronenzahl haben wir nicht notwendigerweise zweifache Entartung der Terme zu erwarten. Infolge der Symmetrie $D_{3h}^{45)}$ sind nach Hellwege¹¹⁾ nur die Terme mit $M \equiv 0 \pmod{3}$ entartet, $M = 0$ ist trivialerweise einfach, $M = \pm 3, \pm 6$, usw. spalten auf. Diese Aufspaltung ist indessen sehr gering, deshalb wurde

Tabelle 9
Die Aufspaltung der Singulett-Terme mit $M = \pm 3$
(in cm^{-1})

	1I_6	1H_5	1G_4	1F_3
ΔE	0,3	1,2	1,5	0,6

sie in Tabelle 8 nicht berücksichtigt. Wir geben sie jedoch für die Singulett-Terme des Pr in Tabelle 9. ΔE bedeutet hier die Gesamtaufspaltung der bei Vernachlässigung der Nichtdiagonalglieder zweifach entarteten Terme mit $M = \pm 3$. Die Aufspaltung des Terms $M = \pm 6$ (beim 1I_6 -Term) muß noch viel kleiner sein⁴⁶⁾.

Da die Verhältnisse bei allen Konfigurationen mit gerader Elektronenzahl ganz analog sind (die Feinaufspaltung kann den Wert von etwa 2 cm^{-1} nicht überschreiten), wird sie im folgenden nicht mehr berücksichtigt, d. h. auch in diesen Konfigurationen werden die Nichtdiagonalglieder vollkommen vernachlässigt.

c) Die Konfigurationen $4f^8$ (Nd) und $4f^{11}$ (Er). Wir haben ein Dublett- und ein Quartett-System⁴⁷⁾. Der Grundterm ist $^4I_{9/2}$ (Nd) bzw. $^4I_{15/2}$ (Er). Tab. 10 gibt die Aufspaltung der Quartett-Terme des Nd. Dabei wurde mit $Z_{\text{eff}}^{(\text{Pr})}$ gerechnet, doch stimmt dieser Wert mit $Z_{\text{eff}}^{(\text{Nd})}$ fast überein. Beim Er ist die Aufspaltung um etwa 28% geringer.

Tabelle 10
Die Aufspaltung der $4f^8$ -(Neodym-) Quartetts (in cm^{-1})

	J	$M = \pm 15/2$	$13/2$	$11/2$	$9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$
4I	$15/2$	57,9	30,5	10,3	-4,5	-15,2	-22,5	-27,2	-29,4
	$13/2$	—	51,1	24,4	4,9	-9,2	-18,8	-24,8	-27,7
	$11/2$	—	—	47,8	18,8	-1,4	-14,9	-23,2	-27,1
	$9/2$	—	—	—	49,1	12,3	-10,0	-22,8	-28,6

⁴⁵⁾ Für die Symmetrieklasse C_{3v} des Realkristalls gilt genau das gleiche.

⁴⁶⁾ Hier genügt M offensichtlich nicht mehr zur Charakterisierung der Terme. $M = \pm 3$ müßte durch $\mu_I = 3, S = \pm 1$; $M = \pm 6$ durch $\mu_I = 0, S = \pm 1$ ersetzt werden.

⁴⁷⁾ Eine vollständige Tabelle aller Terme der f^n -Konfigurationen geben Gibbs, Wilber und White⁴⁸⁾ — s. auch Condon-Shortley, l. c. S. 208.

⁴⁸⁾ R. C. Gibbs, D. T. Wilber and H. E. White, Physic. Rev. **29**, 790 (1927).

Tabelle 10 (Fortsetzung)

	J	$M = \pm 11/2$	$9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$
$4G$	$11/2$	-10,6	2,4	5,6	3,8	0,5	-1,8
	$9/2$	—	-5,7	0,9	2,3	1,6	0,8
	$7/2$	—	—	-4,0	0,6	1,6	1,7
	$5/2$	—	—	—	-4,8	4,8	0,0
	J	$M = \pm 9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$	
$4F$	$9/2$	-64,9	-24,9	9,2	33,8	46,8	
	$7/2$	—	-44,9	-6,0	19,3	31,6	
	$5/2$	—	—	-32,1	8,0	24,2	
	$3/2$	—	—	—	-32,2	32,2	
	J	$M = \pm 7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$		
$4D$	$7/2$	128,7	21,3	-55,1	-94,8		
	$5/2$	—	48,2	-14,3	-33,8		
	$3/2$	—	—	0,0	0,0		
	$1/2$	—	—	—	0,0		
	J	$M = \pm 3/2$	$1/2$				
$4S$	$3/2$	0,0	0,0				

d) Die Konfigurationen $4f^4$ (Pm) und $4f^{10}$ (Ho). Wir haben ein Singulett-, ein Triplett- und ein Quintett-System. Bei dem erst vor kurzem künstlich erzeugten Pm (das Element 61 kommt in der Natur nicht vor) wird der Grundterm 6I_4 heißen, beim Ho ist es 6I_6 . In Tab. 11 wird die Aufspaltung der Pm-Quintetts gegeben, wobei mit dem Z_{eff} -Wert des Pr gerechnet ist. Beim Ho ist sie etwa 24% geringer.

Tabelle 11
Die Aufspaltung der $4f^4$ -(Promethium-) Quintetts (in cm^{-1})

	J	$M=\pm 8$	7	6	5	4	3	2	1	0
5I	8	-57,9	-32,2	-12,9	1,7	12,5	20,2	25,4	28,4	29,4
	7	—	-49,4	-25,7	-7,7	5,8	15,5	22,1	25,8	27,1
	6	—	—	-43,9	-20,2	-2,4	10,5	19,1	24,1	25,7
	5	—	—	—	-42,1	-15,0	4,1	16,6	23,6	25,8
	4	—	—	—	—	-45,4	-7,8	13,8	25,1	28,6
	J	$M=\pm 6$	5	4	3	2	1	0		
5G	6	10,6	-1,3	-5,1	-4,3	-1,6	0,8	1,8		
	5	—	4,7	0,5	-1,1	-1,6	-1,6	-1,5		
	4	—	—	2,0	1,9	~0,0	-2,2	-3,1		
	3	—	—	—	1,5	2,1	-1,6	-3,8		
	2	—	—	—	—	3,2	-3,2	~0,0		
	J	$M=\pm 5$	4	3	2	1	0			
5F	5	64,9	28,9	-2,4	-26,4	-41,6	-46,8			
	4	—	40,9	9,0	-12,1	-24,0	-27,8			
	3	—	—	22,3	-2,5	-12,3	-14,9			
	2	—	—	—	12,0	-7,9	-8,2			
	1	—	—	—	—	16,1	-32,2			

Tabelle 11 (Fortsetzung)

	J	$M = \pm 4$	3	2	1	0
6D	4	-128,7	-34,7	36,0	79,9	94,8
	3	—	-34,7	5,1	18,8	21,6
	2	—	—	28,3	-15,6	-25,4
	1	—	—	—	45,5	-91,1
	0	—	—	—	—	0,0

	J	$M = \pm 2$	1	0
6S	2	0,0	0,0	0,0

e) Die Konfigurationen $4f^6$ (Sm) und $4f^6$ (Dy). Es gibt ein Dublett-, ein Quartett- und ein Sextett-System. Der Grundterm ist ${}^6H_{5/2}$ (Sm) bzw. ${}^6H_{15/2}$ (Dy). Tab. 12 gibt die Aufspaltung der Sm-Sextetts. Die eff. Kernladungszahl stimmt hier mit der des Pr praktisch überein. Beim Dy ist die Aufspaltung um etwa 19% geringer.

Tabelle 12
Die Aufspaltung der $4f^6$ -(Samarium-) Sextetts (in cm^{-1})

	J	$M = \pm 15/2$	$13/2$	$11/2$	$9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$
6H	$15/2$	-139,5	-78,6	-30,0	8,0	36,5	57,0	70,1	76,5
	$13/2$	—	-109,1	-56,7	-14,8	17,6	41,4	56,9	64,6
	$11/2$	—	—	-86,4	-39,3	-1,7	26,6	45,6	55,2
	$9/2$	—	—	—	-72,4	-25,2	11,4	36,6	49,5
	$7/2$	—	—	—	—	-69,2	-10,8	29,5	50,5
	$5/2$	—	—	—	—	—	-83,8	19,2	64,6

	J	$M = \pm 11/2$	$9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$
6F	$11/2$	43,3	21,4	2,2	-13,3	-24,1	-29,4
	$9/2$	—	25,1	7,3	-4,8	-12,1	-15,5
	$7/2$	—	—	9,8	-0,4	-4,2	-5,3
	$5/2$	—	—	—	-0,9	-0,8	1,7
	$3/2$	—	—	—	—	-5,4	5,4
	$1/2$	—	—	—	—	—	0,0

	J	$M = \pm 7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$
6P	$7/2$	80,4	11,5	-34,5	-57,4
	$5/2$	—	-91,9	18,4	73,5
	$3/2$	—	—	16,1	-16,1

f) Die Konfigurationen $4f^6$ (Eu) und $4f^6$ (Tb). Wir haben ein Singulett-, ein Triplett-, ein Quintett und ein Septett-System. Der Grundterm ist beim Eu 7F_0 , beim Tb 7F_6 . Tab. 13 gibt die Septett-Terme des Eu. Die Aufspaltung der Tb-Terme ist etwa 11% geringer.

Tabelle 13
Die Aufspaltung der $4f^6$ -(Europium-)Septetts (in cm^{-1})

	J	$M=\pm 6$	5	4	3 ²	2	1	0
7F	6	-118,5	-63,4	-14,5	25,8	55,9	74,4	80,7
	5	—	-63,4	-22,1	6,5	24,8	35,0	38,3
	4	—	—	-15,8	0,4	5,7	6,5	6,4
	3	—	—	—	19,8	1,4	-12,4	-17,5
	2	—	—	—	—	39,0	-21,6	-34,7
	1	—	—	—	—	—	36,6	-73,2
	0	—	—	—	—	—	—	0,0

g). Die Konfiguration $4f^7$ (Gd). Es gibt ein Dublett-, ein Quartett-, ein Sextett- und ein Oktett-System. Der Grundterm ist 8S . Nach dem Satz aus Kap. 1, § 2 spalten die Einfachterme [vgl. Fußnote ¹⁷⁾] in unserer Näherung nicht auf. Nicht nur, weil die Diagonalglieder verschwinden, sondern dies gilt beim Vorhandensein der Symmetrie D_{3h} (geradzählige Inversionsachse) für sämtliche Matrixelemente, so daß in der ersten Näherung des Störungsverfahrens höchstens die Abweichung von der Symmetrie D_{3h} eine ganz kleine Aufspaltung bewirken könnte.

§ 4. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Erfahrung

Aus den Tab. 7–13 lassen sich einige Ergebnisse herauslesen, die nicht nur für den Bromatkristall gelten, sondern allgemein dann, wenn das Störpotential im wesentlichen durch das V_{20} -Glied der Entwicklung nach Kugelfunktionen gegeben ist.

So beobachtet man z. B. innerhalb eines Termsystems stets, daß für den Grundterm (d. h. maximalen Drehimpuls L) die Gesamtaufspaltung groß ist, mit abnehmendem L kleiner wird und ein Minimum erreicht. Dies ist, wenn ein G -Term innerhalb des Systems vorhanden ist, stets bei einem solchen der Fall. Dabei invertieren die Termkomponenten; beim G -Term liegen sie meist durcheinander. Danach wird die Aufspaltung wieder größer. Am deutlichsten ist diese ganze Entwicklung bei den Pr-Singulett zu beobachten.

Innerhalb eines Multipletts beobachtet man, sobald S mit L vergleichbar wird, einen ähnlichen Gang der Aufspaltung, jedoch für $L > S$ stets ohne Inversion. Ist aber $L \leq S$, so wird die Anordnung im allgemeinen unübersichtlich, was besonders deutlich beim Sm^6P -Term zu sehen ist. Nur im Falle des 7F -Terms beim Eu haben wir in bezug auf den Gang mit J genau dieselben Verhältnisse wie die oben in bezug auf L beschriebenen. Dieser Term zeigt, abgesehen von der Inversion und dem Einfluß der etwas verschiedenen Z_{eff} -Werte eine genau halb so große Aufspaltung wie das Singulett-System des Pr.

Interessanter noch ist der Vergleich der Terme der verschiedenen SE untereinander. So liegen bis zum Nd beim Grundterm stets die Komponenten mit $M = 0$ bzw. $\pm 1/2$ am tiefsten — wenn v_{20} positiv wäre, würde sich natürlich alles umkehren — vom Pm bis zum Eu jedoch diejenigen mit maximalen $|M|$ -Wert. Dieser Wechsel gilt ganz allgemein für alle gerechneten Multipletts⁴⁹⁾, wie man besonders deutlich durch Vergleichen der Nd-Quartetts mit den Il-Quintetts erkennen kann. Diese Inversion ist bei den tiefsten Multipletts ebenfalls mit einem Zusammenrücken der Komponenten verbunden. Die Nd- 4I - und die Pm- 4I -Terme liegen im Mittel wesentlich enger als diejenigen der benachbarten Pr- 3H - bzw. Sm- 6H -Multipletts.

Es wurde die mittlere Aufspaltung aller Terme höchster Multiplizität, d. i. das arithmetische Mittel der Abstände je zweier Termkomponenten mit $\Delta |M| = 1$

⁴⁹⁾ Er hat seine Ursache darin, daß die Zustände höchster Multiplizität mit n bzw. $8-n$ Elektronen in bezug auf die Bahndrehimpulse zueinander komplementär sind (vgl. Fußnote ³⁹⁾).

berechnet. Dies ist zwar eine durchaus problematische Größe, da die einzelnen Abstände innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken und außerdem bei den verschiedenen Konfigurationen die Art und Anzahl der Multipletts wesentlich verschieden sind. Doch zeigt diese mittlere Term aufspaltung einen charakteristischen Gang von Element zu Element, wie Abb. 3 sichtbar macht.

Wir haben an den Ecken, d. h. beim Ce bzw. Yb maximale Aufspaltung und in der Mitte beim Gd ein Minimum. Die Nebenminima an den Stellen von Nd-Pm und Ho-Er rühren von dem oben erwähnten Zusammenrücken der Grundterme in der Nachbarschaft der Inversionsstelle her. Daß die höheren Terme diese Erscheinung nicht zeigen, erkennt

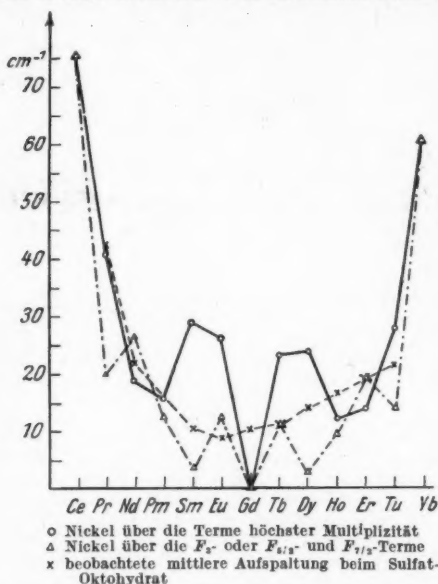


Abb. 3. Gang der mittleren Term aufspaltung

Ein ins einzelne gehender Vergleich der berechneten Aufspaltung mit beobachteten Werten ist zur Zeit noch nicht möglich, da die bekannten Linien bisher fast ausnahmslos noch nicht identifiziert werden konnten. Bekannt ist die Aufspaltung des Eu-^7F_1 -Terms: Die beiden Komponenten liegen etwa 50 cm^{-1} auseinander, und zwar der mit dem größeren $|M|$ -Wert zuoberst. Das stimmt qualitativ mit den gerechneten Werten überein, allerdings ist dabei die Aufspaltung doppelt so groß herausgekommen. Beim Nd hat man ebenfalls die tiefsten Komponenten des $^4I_{9/2}$ -Terms bestimmt. Hier sind die gemessenen Aufspaltungen allerdings viel größer als die oben berechneten. Doch scheint nach neuesten Untersuchungen die Identifikation hier noch unsicher zu sein⁵¹⁾.

⁵⁰⁾ Nach Hellwege 7).

⁵¹⁾ Die Kenntnis der hier mitgeteilten experimentellen Daten verdanke ich einer mündlichen Mitteilung von Herrn Prof. K. H. Hellwege.

Dormagen (Niederrhein), Oststraße 20.

(Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1950.)

man an der zweiten dort abgebildeten Kurve, welche die mittlere Aufspaltung nur der F_3 - bzw. $F_{5/2}$ und $F_{7/2}$ -Terme zeigt. Hier sind zwar Nebenminima beim Pr und Sm bzw. beim Dy und Tu vorhanden. Der Hauptgang ist jedoch hier der gleiche wie bei der ersten Kurve. So kann man erwarten, daß bei Einbeziehung der Terme der niederen Multiplizitäten zwar im einzelnen sich manches ändern würde — wahrscheinlich würde der Kurvenverlauf ausgeglichener werden —, daß jedoch der charakteristische Abfall zur Mitte auch dann erhalten bliebe.

Als dritte Kurve ist in Abb. 3 die bei den Sulfat-Oktahydraten gemessene mittlere Aufspaltung der angeregten Terme eingetragen⁵⁰⁾. Wenn man bedenkt, daß Auswahl und Gewichtung hier ganz anders sind als bei den theoretisch bestimmten Kurven, so ist die Übereinstimmung mit den gerechneten Werten sehr befriedigend.

Das Linienspektrum der kristallinen Salze der Seltenen Erden. II¹⁾

Die Überlagerung von Schwingungstermen bei den Ionen der Seltenen Erden im Kristallfeld (Dynamisches Einatom-Modell)

Von Hanswalter Gieseckus

(Mit 2 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Der Einfluß der Kristallgitter-Schwingungen auf die 4f-Elektronen der Ionen der Seltenen Erden (SE) wird klassisch und mit Hilfe der Quantentheorie untersucht. Es ergibt sich eine von Kristallstruktur und Temperatur in charakteristischer Weise abhängige Spektralliniengestalt, die sich nur im klassischen Grenzfall einer universellen Form, nämlich derjenigen einer Fehlerfunktion annähert. Zum Schluß werden verschiedene Folgerungen der abgeleiteten Theorie an Hand eines einfachen Beispiels diskutiert und mit der Erfahrung verglichen, sowie einige Bemerkungen über die Grenzen ihrer Anwendbarkeit und ihre experimentelle Prüfung gemacht.

Einleitung

Im ersten Teil der Arbeit²⁾ wurde der Einfluß des Kristallgitters auf die Elektronenhülle eines eingebauten Atoms mit Hilfe eines elektrostatischen Potentials beschrieben und als Ergebnis eine Aufspaltung der Terme erhalten. Wir gehen jetzt einen Schritt weiter und fragen, welchen Einfluß die Gitterschwingungen auf diese Terme haben. Wir ersetzen also das konstante Feld durch ein zeitlich veränderliches Feld (Dynamisches Modell). Da es sich bei den Gitterschwingungen um verhältnismäßig niedrige, bis höchstens ins Gebiet des nahen Ultrarot hinaufreichende Frequenzen handelt, können wir den magnetischen Feldanteil vernachlässigen, da dieser erst für Frequenzen von der Größenordnung der Röntgenfrequenzen eine Rolle spielt.

Wir übersehen leicht, welche neuen Effekte wir durch diese Verfeinerung des Modells erfassen: Den Elektronentermen werden sich — qualitativ völlig übereinstimmend mit den bekannten Erscheinungen der Molekelspektren — Schwingungsterme überlagern. Quantitativ dagegen wird ein Unterschied zu diesen dadurch gegeben sein, daß im (unendlich großen) Kristall diese Terme in gewissen Bereichen, die den verschiedenen „Zweigen“ des Kristallgitter-Schwingungsspektrums zugeordnet sind, dicht liegen und infolgedessen an Stelle einer Schwingungsbande

¹⁾ D 7, Teil II — stark gekürzte Bearbeitung. Das Original kann aus dem II. Phys. Institut der Universität Göttingen, der dortigen Universitäts-Bibliothek oder vom Verfasser entliehen werden.

²⁾ Ann. Physik (6) 8, 350 (1951); im folgenden kurz als [I] zitiert.

mit diskreten Linien hier eine kontinuierliche Verbreiterung der Elektronensprunglinien zustande kommt. Allerdings wird diese in vielen Fällen eine durch die Lage der Frequenzzweige bedingte charakteristische Struktur haben, insbesondere dann, wenn das Gitter Teilchen mit wesentlich verschiedenen Massen oder gar ganze Atom- bzw. Ionenkomplexe als Bausteine enthält. Die Linienstruktur wird außerdem wesentlich von der Temperatur abhängen.

Es war schon bald nach der Entdeckung der Linien in den Seltenen-Erd-(SE)-Kristall-Spektren bemerkt worden, daß diese trotz ihrer relativen Schärfe auch bei tiefen Temperaturen wesentlich breiter sind als die in Gasen und Dämpfen vorkommenden Linien. Nachdem J. Becquerel³⁾ 1907 bei den natürlich vorkommenden Mineralien Tysonit und Xenotim innerhalb weiter Grenzen einen Gang der Linienbreite proportional \sqrt{T} festgestellt hatte, lag es nahe, diese Verbreiterung als eine Folge der thermischen Bewegung im Gitter zu deuten. K. F. Hertzfeld⁴⁾ z. B. erhielt als Ergebnis einer rein klassischen Rechnung dieses \sqrt{T} -Gesetz, obgleich er von einer unrichtigen Voraussetzung ausging, indem er nämlich für das elektrostatische Feld am Ort des Elektrons den Mittelwert Null annahm, die Tatsache der Term aufspaltung durch das Feld also völlig übersah. Genauere Vorstellungen von den stattfindenden Prozessen machte sich P. Ehrenfest⁵⁾, indem er die Bohrsche Theorie auf das Problem anwandte und auf die Möglichkeit der Addition von Elektronenübergangsquanten und Gitterquanten hinwies. Indessen hielt er nur die höchsten Gitterfrequenzen für wichtig, während wir im folgenden sehen werden, daß für die Linienverbreiterung im engeren Sinne gerade die niedrigen sogenannten „akustischen“ Frequenzen von wesentlicher Bedeutung sind.

J. Frenkel⁶⁾ und R. Peierls⁷⁾ wandten zuerst die Quantenmechanik auf die Spektren von Kristallen an, wobei sie besonders die Austauscheffekte untersuchten. Doch mußten sie dabei sehr spezielle Annahmen machen, so daß ihr Modell in Strenge nur für verfestigte Edelgase zutrifft und wohl kaum auf SE-Spektren angewandt werden kann, wenngleich zwischen ihren Arbeiten und unserer Untersuchung einige Berührungspunkte vorhanden sind.

1937 gelang es G. Joos und H. Ewald⁸⁾ erstmalig, gewisse Linien der SE-Kristallspektren als Überlagerungslinien zu identifizieren, zustande gekommen durch Addition eines Elektronenübergangsquants und eines Quants der inneren Schwingungen der NO_2 - bzw. SO_2 -Ionen und H_2O -Molekeln. Im Anschluß daran hat K. H. Hellwege⁹⁾ den Mechanismus der Kopplung zwischen Elektronenbewegung und Gitterschwingungen unter Anwendung des klassischen Franck-Condon-Prinzips sehr anschaulich mit der Vorstellung einer beim Elektronensprung mitausgesandten „Knallwelle“ beschrieben. An diese Betrachtungen schließt sich unsere Arbeit direkt an.

Im ersten Kap. wird, aufbauend auf der Bornschen Gittertheorie¹⁰⁾, der Einfluß der Gitterschwingungen auf die Elektronenterme rein klassisch beschrieben, während das gleiche Problem im zweiten Kap. mit den Methoden der Quantentheorie behandelt wird. Zum Schluß wird dann in Kap. 3 die Linienform — wenn auch in sehr grober Näherung — explizit zu berechnen versucht (§ 1–4) und das Ergebnis mit der Erfahrung verglichen (§ 5). Es ergibt sich dabei, daß wir die

³⁾ J. Becquerel, *Le Radium* **4**, 328 (1907); s. auch *Physik. Z.* **8**, 929 (1907).

⁴⁾ K. F. Hertzfeld, *Physik. Z.* **22**, 544 (1921).

⁵⁾ P. Ehrenfest, *Het natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit te Leiden (Gedenkboek aangeboden aan H. Kamerlingh-Onnes)*. Leiden 1922.

⁶⁾ J. Frenkel, *Physic. Rev.* **37**, 17 (1931); **37**, 1276 (1931); *Phys. Z. Sowjetunion* **9**, 158 (1936).

⁷⁾ R. Peierls, *Ann. Physik* (5) **13**, 905 (1932).

⁸⁾ G. Joos u. H. Ewald, *Naturwiss.* **25**, 636 (1937); *Gött. Nachr.* (2) **3**, 71 (1938). H. Ewald, *Ann. Physik* (5) **34**, 209 (1939).

⁹⁾ K. H. Hellwege, *Z. Physik* **113**, 192 (1939); *Ann. Physik* (5) **40**, 529 (1941).

¹⁰⁾ M. Born u. Th. v. Kármán, *Physik. Z.* **13**, 297 (1912); **14**, 65 (1913); M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*. Berlin 1923; M. Born u. M. Göppert-Mayer, *Hb. f. Phys.* XXIV/2 S. 623ff.

beobachteten Linienkonturen bei den wasserhaltigen SE-Salzen (speziell beim Nd-Doppelnitrat), wenn wir die Überlagerungslinien infolge der oben erwähnten inneren Schwingungen der komplexen Ionen bzw. H_2O -Dipole beiseite lassen, als aus drei Anteilen zusammengesetzt deuten können: einem sehr scharf begrenzten Anteil, der reinen Elektronensprüngen zugeordnet werden muß, einem ziemlich kleinen Anteil, der durch Addition oder Subtraktion akustischer Schwingungen entsteht, und daran anschließend zuletzt einem u. U. sehr beträchtlichen Anteil, der durch Überlagerung von Quanten der Schwingungen des Hydratkomplexes zustande kommt. Es überrascht besonders, daß die beobachtete endliche Breite des scharfen Linienanteils nicht durch Addition kleiner Schwingungsquanten erklärt werden kann, sondern daß ihre Ursache wahrscheinlich in der etwas verschiedenen Form der Potentialmulden (und damit einem in engen Grenzen variablen Abstand der zugeordneten Energieniveaus) von Anfangs- und Endzustand gesehen werden muß.

1. Kap.: Klassische Theorie der mittleren Linienbreite

§ 1. Dynamische Theorie des Kristallgitters

Den Ausgangspunkt unserer Betrachtungen bildet die dynamische Theorie des Kristallgitters, wie sie in der Hauptsache von M. Born und Mitarbeitern entwickelt worden ist. Wegen ihrer exakten Durchführung muß auf die Originalarbeiten und insbesondere auf den unter ¹⁰⁾ zitierten Handbuchartikel verwiesen werden, an dessen Bezeichnungsweise wir uns, soweit wie möglich, anschließen. Doch wollen wir die wichtigsten Definitionen und Gleichungen hier kurz zusammenstellen, damit die für das Folgende bedeutsamen Abweichungen, sowohl in der Durchführung der Theorie als auch in der Bezeichnungsweise, deutlich werden:

a_1, a_2, a_3 = Grundvektoren, welche die Basis des Gitters aufspannen,

r_{κ}^l = Ort des κ -ten Teilchens in der l -ten Zelle in der Gleichgewichtslage, wobei $\kappa = 1 \dots s$ die verschiedenen Teilchen einer Zelle bezeichnet und $l = (l_1, l_2, l_3)$ die verschiedenen Zellen numeriert.

$r_{\kappa\kappa'}^{l-l'} = r_{\kappa}^l - r_{\kappa'}^{l'}$ = Vektor vom (κ', l') -Teilchen zum (κ, l) -Teilchen in der Gleichgewichtslage.

u_{κ}^l = Auslenkung eines Gitterteilchens aus seiner Gleichgewichtslage.

Das skalare Potential zweier Teilchen ist gegeben durch:

$$\varphi_{\kappa\kappa'}^{l-l'} = \varphi_{\kappa\kappa'} (|r_{\kappa\kappa'}^{l-l'} + u_{\kappa}^l - u_{\kappa'}^{l'}|). \quad (1)$$

Daraus folgt das Gesamtpotential für den (endlichen) Kristall:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{l'l'} \sum_{\kappa\kappa'} \varphi_{\kappa\kappa'} (|r_{\kappa\kappa'}^{l-l'} + u_{\kappa}^l - u_{\kappa'}^{l'}|) = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots^{11)} \quad (2)$$

mit

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{l'l'} \sum_{\kappa\kappa'} \varphi_{\kappa\kappa'} (|r_{\kappa\kappa'}^{l-l'}|), \quad \Phi_1 = 0 \text{ (Gleichgewichtsbedingung!)}, \quad (3)$$

$$\Phi_2 = -\frac{1}{2} \sum_{l'l'} \sum_{\kappa\kappa', xy} (\varphi_{\kappa\kappa'}^{l-l'})_{xy} u_{\kappa}^l u_{\kappa'}^{l'}. \quad (4)$$

¹¹⁾ Die Summation über die Zellen werde zur Erhöhung der Übersichtlichkeit, wie stets bei Born, mit S bezeichnet.

Hier bedeuten die u_{xx}^i die kartesischen Koordinaten von u_{κ}^i (die x, y stehen für alle Koordinaten), $(\varphi_{\kappa\kappa'}^{i-i'})_{xy}$ bezeichnet die partielle Ableitung von $\varphi_{\kappa\kappa'}^{i-i'}$ nach x und y am Ort des Gleichgewichts. Die Bewegungsgln. lauten in der sog. harmonischen Näherung (d. h. bei Vernachlässigung der höheren Potential-Glieder):

$$m_{\kappa} \ddot{u}_{\kappa x}^i = \sum_{i'} \sum_{\kappa'} (\varphi_{\kappa\kappa'}^{i-i'})_{xy} u_{\kappa' y}^{i'} \quad (5)$$

Man separiert sie durch eine orthogonale Transformation auf „Normalkoordinaten“ $U_{j\mathbf{t}}$:

$$u_{\kappa x}^i = \sum_{j, \mathbf{t}} b_{\kappa x, j} \frac{\cos[(\mathbf{t}, \mathbf{r}_{\kappa}^i) - \omega_{j\mathbf{t}}(t - t_{j\mathbf{t}})]}{\sqrt{L_1 L_2 L_3}} U_{j\mathbf{t}} \quad (6)$$

Dabei ist als Randbedingung die Periodizität der Lösungen in einem (sehr großen) „Periodizitätskasten“, dessen Zellenzahl durch $L = (L_1, L_2, L_3)$ gegeben ist, vorgeschrieben. Der Wellenvektor \mathbf{t} , welcher das reziproke Gitter bestimmt, nimmt dort die Werte

$$k_i = (\mathbf{t}, \mathbf{a}_i) = \frac{2\pi}{L_i} n_i, \quad n_i = 0, \pm 1, \dots \pm \left[\frac{L_i}{2}\right] \quad (7)$$

an, und $j = 1 \dots 3s$ kennzeichnet die verschiedenen Lösungen zu festem \mathbf{t} , die sog. „Zweige“. Durch Einsetzen von Gl. (6) in die Bewegungsgln. (4) gewinnt man das Gleichungssystem

$$\omega_{j\mathbf{t}}^2 m_{\kappa} b_{\kappa x, j} + \sum_{\kappa'} \left[\begin{smallmatrix} \kappa\kappa' \\ x y \end{smallmatrix} \right] b_{\kappa' y, j} = 0, \quad (8)$$

(worin die Klammersymbole Entwicklungskoeffizienten dreifacher Fourierreihen bedeuten), aus welchem man die Frequenzen $\omega_{j\mathbf{t}}$ und die (auch von \mathbf{t} abhängigen) Matrizen $b_{\kappa x, j}$ bestimmen kann.

Führt man noch abkürzend die „effektive Masse“

$$M_{j\mathbf{t}} = \sum_{\kappa} b_{\kappa x, j}^2 m_{\kappa} \quad (9)$$

ein, dann ergibt sich für die Energie einer einzelnen Eigenschwingung der einfache Ausdruck

$$\mathcal{H}_{j\mathbf{t}} = \frac{M_{j\mathbf{t}}}{2} \omega_{j\mathbf{t}}^2 U_{j\mathbf{t}}^2, \quad (10)$$

wie aus den Gln. (4), (6) und (8) folgt, wenn man noch berücksichtigt, daß die mittlere kinetische Energie gleich der mittleren potentiellen Energie ist.

§ 2. Die mittlere Linienbreite

Wir betrachten das Störpotential des Gitters in bezug auf ein Elektron in der Nähe des nullten Teilchens, speziell etwa auf das $4f$ -Elektron eines SE-Ions . Dieses können wir, wie in [I] ausgeführt wurde, in eine Reihe nach Kugelfunktionen entwickeln — s. die Gln. (34) bis (38) daselbst, der Index i ist nun durch κ und l zu ersetzen. Jetzt untersuchen wir die Abhängigkeit des Potentialgliedes $V_{\lambda\mu}$ von den kleinen Verrückungen u_{κ}^i der Gitterteilchen und erhalten für die Abweichung vom Mittelwert, wenn wir nur lineare Glieder berücksichtigen:

$$\Delta V_{\lambda\mu} = \left\{ \sum_{i, \kappa} (v_{\kappa}^i)_{\lambda\mu/x} (u_{\kappa x}^i - u_{0x}^0) \right\} r^{\lambda} Y_{\lambda\mu}(\vartheta, \varphi). \quad (11)$$

$(v_n^i)_{\lambda\mu/x}$ bedeutet die partielle Ableitung von $(v_n^i)_{\lambda\mu}$ nach der x -Koordinate an der Stelle der Gleichgewichtslagen. Hiermit bilden wir die Matrixelemente der Stör-energie, die wir, da der Klammersausdruck in Gl. (11) nicht von den Elektronen-koordinaten abhängt, in der Form

$$(\Delta V_{\lambda\mu})_{M'M} = \left\{ \sum_{l \neq x} \sum_{\kappa} (v_n^l)_{\lambda\mu/x} (u_{\kappa}^l x - u_{0x}^0) \right\} \frac{(V_{\lambda\mu})_{M'M}}{v_{\lambda\mu}} \quad (12)$$

schreiben können.

Unter der Voraussetzung, daß $\Delta V_{\lambda\mu} \ll V_{\lambda\mu}$ ist, genügt es, die erste Näherung des Störungsverfahrens zu berechnen, d. h. wir transformieren $(\Delta V_{\lambda\mu})_{M'M}$ mit der gleichen Matrix $A_{M\bar{M}}$, welche $V_{M'M}$ auf Diagonalform gebracht hat. $(E_{\lambda\mu})_{\bar{M}\bar{M}}$ bezeichne den Beitrag von $V_{\lambda\mu}$ zur Energieaufspaltung und $(\Delta E_{\lambda\mu})_{\bar{M}\bar{M}}$ denjenigen von $\Delta V_{\lambda\mu}$. Weiterhin werden für die Energien bei einem Elektronenübergang $\bar{M} \rightarrow \bar{M}'$ die abkürzenden Bezeichnungen

$$(E_{\lambda\mu})_{\bar{M}} - (E_{\lambda\mu})_{\bar{M}'} = E_{\lambda\mu}, \quad (\Delta E_{\lambda\mu})_{\bar{M}} - (\Delta E_{\lambda\mu})_{\bar{M}'} = \Delta E_{\lambda\mu} \quad (13)$$

$$\text{und} \quad \Delta E = \sum_{\lambda\mu} \Delta E_{\lambda\mu} \quad (14)$$

eingeführt. Dann erhält man nach einfacher Rechnung, wenn man die $u_{\kappa x}^l$ in Gl. (12) mit Hilfe der Transformation (6) substituiert¹²⁾ und die $U_{j\mathbf{t}}$ nach Gl. (10) noch durch die $\mathcal{W}_{j\mathbf{t}}$ ersetzt, das Ergebnis:

$$\Delta E = \frac{1}{\sqrt{L_1 L_2 L_3}} \sum_{j\mathbf{t}} \frac{1}{\omega_{j\mathbf{t}}} \sqrt{\frac{2 \mathcal{W}_{j\mathbf{t}}}{M_{j\mathbf{t}}}} \sum_{l \neq x} \sum_{\kappa} \{ b_{\kappa x, j} \cos [(\mathbf{t}, \mathbf{r}_{\kappa}^l) - \omega_{j\mathbf{t}}(t - t_{j\mathbf{t}})] - b_{0x, j} \cos \omega_{j\mathbf{t}}(t - t_{j\mathbf{t}}) \} \sum_{\lambda\mu} \frac{(v_n^l)_{\lambda\mu/x}}{v_{\lambda\mu}} E_{\lambda\mu}. \quad (15)$$

Das ist eine Funktion der Zeit vom Mittelwert null. Außer den durch die Struktur des Kristalls bestimmten Größen \mathbf{r}_{κ}^l , $\omega_{j\mathbf{t}}$, $b_{\kappa x, j}$ und $M_{j\mathbf{t}}$ enthält sie noch die im allgemeinen unbestimmten Energien $\mathcal{W}_{j\mathbf{t}}$ und die Phasenkonstanten $t_{j\mathbf{t}}$, über die man höchstens Wahrscheinlichkeitsaussagen machen kann.

Man könnte nun nach der Wahrscheinlichkeit $W(\Delta E)$ — d. h. anschaulich: nach der Linienform — fragen, doch wollen wir dieses Problem zurückstellen, da wir es im nächsten Kap. bequemer beantworten können, und uns hier mit der Bestimmung der mittleren Linienbreite begnügen, welche durch

$$\delta E = \sqrt{\Delta E^2} \quad (16)$$

definiert sein soll. Dafür finden wir nach elementarer Rechnung, wenn wir noch unter Benutzung der Beziehung (7) zur Grenze des unendlich großen Kristalls

¹²⁾ Hierdurch wird die zeitliche Veränderung des Systems in unsere Betrachtung eingeführt und zwar als adiabatischer Vorgang: Die Elektronenterme werden durch die thermische Bewegung der benachbarten Gitterteilchen hin- und hergeschoben. Die Betrachtung kann also mit Recht eine klassische genannt werden, da sie einen stetigen Energieaustausch zwischen Elektronen- und Gitterenergie annimmt.

¹³⁾ Die Überstreichung bedeutet hier Mittelung über die Zeit und über alle (voneinander unabhängigen) Phasen $t_{j\mathbf{t}}$. Letztere kann auch durch die Mittelung über alle SE-Ionen im Kristall ersetzt werden.

übergehen:

$$\delta E^2 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sum_j \frac{\overline{\omega}_{j\mathbf{r}}}{\omega_{j\mathbf{r}} M_{j\mathbf{r}}} |F_{j\mathbf{r}}|^2 dk_1 dk_2 dk_3 \quad (17)$$

mit

$$F_{j\mathbf{r}} = \sum_{l \neq x} \{b_{x,j} e^{i(t, \mathbf{r}_k)} - b_{0,x,j}\} \sum_{\lambda \mu} \frac{(v_k^l)_{\lambda \mu/x}}{v_{\lambda \mu}} E_{\lambda \mu}. \quad (18)$$

Für das thermische Gleichgewicht ist bekanntlich, da die kinetische und die potentielle Energie pro Freiheitsgrad im Mittel $kT/2$ betragen,

$$\overline{\omega}_{j\mathbf{r}} = kT. \quad (19)$$

Setzt man dies in Gl. (17) ein, so hat man damit die Formel für den klassischen Wert der mittleren Linienbreite gefunden. Es folgt aus ihr ganz allgemein das \sqrt{T} -Gesetz und, wenn nur ein einziges (λ, μ) -Glieder wesentlich zur Aufspaltung beiträgt, eine lineare Beziehung zwischen Linienaufspaltung und Linienbreite.

§ 3. Die lineare einatomige Kette

Wir wollen die Ergebnisse der vorausgegangenen Überlegungen an dem einfachen Beispiel der linearen einatomigen Kette deutlich werden lassen. Die Masse der Teilchen sei m , ihr Abstand a . Der Zellenindex l kennzeichnet hier die einzelnen Teilchen schon vollständig; es gibt nur einen Frequenzweig. Die bekannten Formeln für φ^l , Φ und ω findet man bei Born l. c.

Wir denken uns die Teilchen abwechselnd als dreifach positiv bzw. negativ geladene Ionen und beschränken uns auf den Fall, daß das V_{20} -Glieder des Störpotentials praktisch allein zur Aufspaltung beiträgt. Dann erhalten wir:

$$(v^l)_{20} = (-1)^l \cdot 6 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \frac{e^2}{a^3 l^3}, \quad (v^l)_{20/x} = \mp \frac{3}{a l} (v^l)_{20}, \quad (20)$$

und damit weiter nach einfacher Rechnung:

$$F_{k_1} = -\frac{3,32 E}{a^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^4} \sin l k_1. \quad (21)$$

Wenn wir hier nur das erste Summenglied mitnehmen, so folgt nach Gl. (17) und (19) als Endformel (ω_0 bedeutet die sogenannte Grenzfrequenz):

$$\delta E = \frac{4,69 E}{a \omega_0} \sqrt{\frac{k T}{m}}. \quad (22)$$

Wir wählen als Zahlenwerte:

$$a = 3,5 \text{ \AA}, \quad v_0 = \omega_0/2\pi c = 35 \text{ cm}^{-1}, \quad m = 340 m_H.$$

Das entspricht ungefähr einer Kette von $\text{Nd}^{+++} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ - und 3 BrO_3 -Ionen (die man hier als ein einziges Ion auffassen muß), und wir erhalten dann

$$\delta E = 1,00 \cdot 10^{-2} E \sqrt{T},$$

also z. B. für $E = 100 \text{ cm}^{-1}$, $T = 100^\circ \text{ abs.}$

$$\delta E = 10 \text{ cm}^{-1}.$$

Wenn das hier behandelte Modell auch völlig unrealisierbar ist, so zeigt es doch einige wesentliche Züge des Erscheinungsbildes beim Realkristall, und auch obiges Zahlenbeispiel läßt zum mindesten auf die Größenordnung der zu erwartenden Effekte schließen.

¹⁴⁾ Eigentlich müßte man nun l als Argument anstatt als Index schreiben, doch soll der Einfachheit und Kürze halber obige Schreibweise beibehalten werden.

2. Kap.: Quantentheorie der Linienform

§ 1. Die Schrödinger-Gleichung des schwingenden Kristalls

Wir betrachten den Kristall als eine große Molekel und behandeln dementsprechend unser Problem genau so, wie es in der Quantentheorie der Molekeln üblich ist. Die vollständige Schrödinger-Gl. enthält die Koordinaten aller Elektronen und aller Kerne, sowie die elektrostatische Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen. Man läßt nun in nullter Näherung die kinetische Energie der Kerne weg und denkt sich das Problem mit den Kernkoordinaten als Parametern gelöst. Die so gewonnenen diskreten Energieeigenwerte hängen dann natürlich von diesen Größen ab, und es gibt in den praktisch wichtigen Fällen stets eine für den speziellen Eigenwert charakteristische Kernlage mit einem Minimum der Energie.

Man entwickelt nun die Eigenfunktionen und Eigenwerte nach den (vom Minimum aus gemessenen) Kernkoordinaten und führt die kinetische Energie der Kerne als Störung ein. In erster Näherung — d. h. wenn man sich auf kleine Auslenkungen beschränkt und die Rückwirkung der Kernbewegung auf die Elektronen vernachlässigt — kann man die Gesamteigenfunktionen dann bekanntlich in der Form

$$\Theta_{\sigma\nu}(x_i, X_k) = \Psi_\nu(x_i) \Xi_\sigma^{(\nu)}(X_k) \quad (23)$$

darstellen, wobei also im ersten Faktor nur die Elektronenkoordinaten x_i , im zweiten nur die Kernkoordinaten X_k stehen. Entsprechend gilt für die Eigenwerte:

$$E_{\sigma\nu} = E_\nu + E_\sigma^{(\nu)}. \quad (24)$$

Dabei ist zu beachten, daß, wie der geklammerte Index ν an den Eigenfunktionen und Eigenwerten der Kernschwingungen andeutet, diese vom Zustand des Elektronensystems wesentlich abhängen.

Bei einem Elektronenübergang unter Aussendung von Strahlung gilt für die Übergangswahrscheinlichkeiten, wenn P den der betreffenden Strahlung zugeordneten Operator, etwa eine Komponente des Dipol- oder Quadrupolmoments bedeutet:

$$W_{\sigma'\nu', \sigma\nu} = |(\Theta_{\sigma'\nu'}, P \Theta_{\sigma\nu})|^2 = |(\Psi_{\nu'}, P \Psi_\nu)|^2 |\Xi_{\sigma'}^{(\nu')}, \Xi_\sigma^{(\nu)}|^2. \quad (25)$$

Halten wir den Elektronenübergang fest, so ist also die Übergangswahrscheinlichkeit in bezug auf alle möglichen Schwingungsterme durch das Betragsquadrat des inneren Produktes der Kerneigenfunktionen von Anfangs- und Endzustand gegeben, wobei man natürlich in diesem Fall beide Eigenfunktionen als Funktion des gleichen Arguments betrachten, d. h. die Minimumverschiebung mitberücksichtigen muß. Wir können uns im folgenden somit auf die Berechnung dieser Produkte beschränken.

Wenn wir die Energie des Elektronensystems als Funktion der Kernkoordinaten mit dem Gitterpotential Φ von Kap. 1 identifizieren und zu der dort gewählten Bezeichnungsweise zurückkehren, so schreibt sich der abseparierte Kernanteil der Schrödingergleichung:

$$\left\{ -\sum_l \sum_x \frac{\hbar^2}{2m_x} \frac{\partial^2}{\partial (u_{lx}^l)^2} + \Phi_x(u_{lx}^l) \right\} \Xi(u_{lx}^l) = E \cdot \Xi(u_{lx}^l). \quad (26)$$

Dieser kann durch eine der Beziehung (6) ganz analoge Transformation auf Normalkoordinaten gebracht werden, wobei beachtet werden muß, daß die Zeitabhängig-

keit hier schon eliminiert ist und man somit nur die Ortskoordinaten zu transformieren hat:

$$u_{xx}^j = \sum_{j, \mathfrak{f}} b_{xx, j} \frac{e^{i(\mathfrak{f}, \mathfrak{f}_x)}}{\sqrt{L_1 L_2 L_3}} U_{j \mathfrak{f}}. \quad (27)$$

Für die $\omega_{j \mathfrak{f}}$ und $b_{xx, j}$ gelten dabei genau dieselben Gln. wie im klassischen Fall, und Gl. (26) zerfällt dann in ein System von Gln. linear unabhängiger harmonischer Oszillatoren, deren Lösungen man sofort angeben kann.

§ 2. Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen einzelnen Oszillator

Wir müssen nun die Energien zweier Systeme, die sich nur durch die Konfiguration der 4f-Schale eines SE-Ions unterscheiden, miteinander vergleichen und die Differenz der Minimallagen bestimmen. Dazu entwickeln wir die Energien nach den $U_{j \mathfrak{f}}$, die hier ausnahmsweise nicht vom Minimum aus gemessen werden sollen, sondern von einem Punkt aus, der das Minimum anzeigen würde, wenn der lineare Anteil der 4f-Elektronen nicht vorhanden wäre:

$$E = \sum_{j, \mathfrak{f}} \left\{ \frac{M_{j \mathfrak{f}}}{2} \omega_{j \mathfrak{f}}^2 U_{j \mathfrak{f}}^2 + \varepsilon_{j \mathfrak{f}} U_{j \mathfrak{f}} \right\} + \text{const.} \quad (28)$$

Quadratische und höhere Glieder des ohnehin kleinen Anteils der 4f-Schale sind dabei vernachlässigt. Wie man durch Differenzieren sofort ersieht, liegt das Energieminimum an der Stelle:

$$[U_{j \mathfrak{f}}]_{\min} = - \frac{\varepsilon_{j \mathfrak{f}}}{M_{j \mathfrak{f}} \omega_{j \mathfrak{f}}^2}. \quad (29)$$

Wenn wir, wie beim harmonischen Oszillator zweckmäßig, die $U_{j \mathfrak{f}}$ durch

$$\xi_{j \mathfrak{f}} = \sqrt{\frac{M_{j \mathfrak{f}} \omega_{j \mathfrak{f}}}{\hbar}} U_{j \mathfrak{f}}, \quad (30)$$

ersetzen und die Differenz der Minima zweier Zustände bilden, so erhalten wir:

$$\Delta \xi_{j \mathfrak{f}} = - \frac{\Delta \varepsilon_{j \mathfrak{f}}}{\sqrt{M_{j \mathfrak{f}} \hbar \omega_{j \mathfrak{f}}^3}}. \quad (31)$$

Die $\Delta \varepsilon_{j \mathfrak{f}}$ bestimmen wir sofort aus einer Gl. (15) analogen Beziehung, worin nur die u_{xx}^j mit Hilfe von Gl. (27) — an Statt von Gl. (6) — substituiert worden sind, und es folgt dann:

$$\Delta \xi_{j \mathfrak{f}} = - \frac{1}{\sqrt{L_1 L_2 L_3}} \frac{F_{j \mathfrak{f}}}{\sqrt{M_{j \mathfrak{f}} \hbar \omega_{j \mathfrak{f}}^3}}. \quad (32)$$

Damit können wir nun die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Elektronenübergang zugleich $\nu_{j \mathfrak{f}}$ Schwingungsquanten der (j, \mathfrak{f})-ten Eigenschwingung aufgenommen bzw. abgegeben werden, berechnen. Wir betrachten die einzelnen Eigenschwingungen vorerst getrennt und lassen deshalb die Indizes j und \mathfrak{f} weg. Es gilt bekanntlich:

$$w_{n, n+\nu} = |v_{n, n+\nu}|^2, \quad (33)$$

wo

$$v_{n, n+\nu} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\xi + \Delta \xi) \psi_{n+\nu}(\xi) d\xi \quad (34)$$

bedeutet. Nach elementarer Rechnung, in welcher man zuerst die Eigenfunktionen ψ_n des Oszillators nach $\Delta\xi/2$ bzw. $-\Delta\xi/2$ entwickelt und dann die Orthogonalität benutzt, erhält man nach einigen Umformungen mit der Abkürzung

$$\eta = \frac{|\Delta\xi|^2}{2} = \frac{1}{L_1 L_3 L_2} \frac{|F|^2}{2 M \hbar \omega^2} \quad (35)$$

allgemein:

$$|v_{n,n+v}| = \frac{1}{\sqrt{v!}} \sqrt{\binom{n+v}{v}} \eta^{\frac{v}{2}} e^{-\frac{\eta}{2}} \sum_{e=0}^n (-1)^e \binom{n}{e} \frac{v!}{(e+v)!} \eta^e. \quad (36)$$

Da wir uns nur für den Grenzfall des unendlich großen Kristalls interessieren und η , wie aus Gl. (35) ersichtlich, dafür gegen null strebt, können wir in Gl. (36) alle höheren Potenzen vernachlässigen und es bleiben nur die Ausdrücke

$$v_{n,n} = (1 - 2n\eta) e^{-\eta}, \quad (37)$$

$$v_{n,n+1} = (1+n)\eta e^{-\eta}, \quad v_{n,n-1} = n\eta e^{-\eta}$$

als klein von der ersten Ordnung übrig.

§ 3. Die Linienform

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem Elektronensprung zugleich ein oder mehrere Schwingungsquanten absorbiert oder emittiert werden, läßt sich nun in einfacher Weise durch Produkte der im vorigen § berechneten Einzelwahrscheinlichkeiten darstellen. So ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß überhaupt kein Schwingungsquant aufgenommen oder abgegeben wird, in der oben beschriebenen Näherung durch

$$W_0 = \prod_{j,t} w_{n_{jt}, n_{jt}} = e^{-\sum_{j,t} \eta_{jt}} \prod_{j,t} (1 - 2n_{jt} \eta_{jt}) \quad (38)$$

gegeben; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Quant der Frequenz $\omega_{j't'}$ aufgenommen wird, ist

$$W_1(\omega_{j't'}) = (1 + n_{j't'}) \eta_{j't'} e^{-\sum_{j,t} \eta_{jt}} \prod_{j,t} (1 - 2n_{jt} \eta_{jt}), \quad (39)$$

entsprechend, daß ein Quant abgegeben wird:

$$W_1(\omega_{j't'}) = n_{j't'} \eta_{j't'} e^{-\sum_{j,t} \eta_{jt}} \prod_{j,t} (1 - 2n_{jt} \eta_{jt}), \quad (40)$$

und ganz analog werden auch die Ausdrücke für die gleichzeitige Aufnahme bzw. Abgabe mehrerer Schwingungsquanten gebildet.

Da wir uns speziell für obige Wahrscheinlichkeiten im Temperaturgleichgewicht interessieren, müssen wir mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung über W_e als Funktion von j und t mitteln. Da die n_{jt} in W_e — in der Grenze des unendlich großen Kristalls — jedoch nur linear vorkommen, so kann man über diese einzeln mitteln und erhält damit für $W_e(T)$ genau die Gln. (38), (39) und (40), wenn man nur n_{jt} durch

$$\overline{n_{jt}} = \frac{\sum_{n_{jt}} n_{jt} e^{-\frac{n_{jt} \omega_{jt}}{kT}}}{\sum_{n_{jt}} e^{-\frac{n_{jt} \omega_{jt}}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{\omega_{jt}}{kT}} - 1} = \overline{n(\omega_{jt})} \quad (41)$$

ersetzt.

Nun können wir endlich den beabsichtigten Grenzübergang ausführen. Setzen wir

$$\zeta(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sum_j \delta(\omega - \omega_{jt}) \frac{|F_{jt}|^2}{2M_{jt} \hbar \omega_{jt}^3} dk_1 dk_2 dk_3 \quad (42)$$

und weiter

$$Z(\omega) = \begin{cases} [1 + \frac{n(\omega)}{n(\omega)}] \zeta(\omega) & \text{für } \omega \geq 0 \\ \frac{n(\omega)}{n(\omega)} \zeta(\omega) & \text{für } \omega < 0, \end{cases} \quad (43)$$

so gehen obige Gl.n. in

$$W_0(\omega) = \delta(\omega) e^{-\int_{-\infty}^{\omega} Z(\omega') d\omega'} \quad (44)$$

$$W_1(\omega) = Z(\omega) e^{-\int_{\omega}^{\infty} Z(\omega') d\omega'} \quad (45)$$

über — die $W_e(\omega)$ bedeuten hier Wahrscheinlichkeitsdichten, das Argument T haben wir unterdrückt — und auch für die Mehrfachübergänge ergeben sich die verhältnismäßig übersichtlichen Ausdrücke:

$$W_e(\omega) = \left\{ \frac{1}{e!} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(\omega - \sum_{\sigma=1}^e \omega_{\sigma}\right) \prod_{\sigma=1}^e Z(\omega_{\sigma}) d\omega_{\sigma} \right\} e^{-\int_{-\infty}^{\omega} Z(\omega') d\omega'} \quad (46)$$

Die Linienform $W(\omega)$ ist offensichtlich durch die Summe aller $W_e(\omega)$ gegeben. Wie man sich leicht überzeugt, ist dafür die notwendige Bedingung, daß das Integral den Wert eins hat, allgemein erfüllt. Weiter findet man für den Linien-schwerpunkt:

$$\omega_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega W(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \omega Z(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} \omega \zeta(\omega) d\omega, \quad (47)$$

d. h. Temperaturunabhängigkeit dieser Größe. Für die mittlere Linienbreite erhält man schließlich:

$$\Omega^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^2 W(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 Z(\omega) d\omega. \quad (48)$$

Diese Größe ist nun der früher klassisch bestimmten mittleren Linienbreite äquivalent; es besteht die Beziehung:

$$\delta E = \hbar \Omega. \quad (49)$$

Wie man sich durch Einsetzen des Ausdrucks für $Z(\omega)$ leicht überzeugen kann, stimmt dann aber das Ergebnis der Gl. (48) völlig mit demjenigen der Gl. (17) überein, wenn man dort für \mathcal{W}_{jt} nur an Stelle des klassischen Wertes den allgemeineren quantentheoretischen Ausdruck einsetzt.

§ 4. Die klassische Linienform

Wir haben im vorigen Paragraphen den Ausdruck für die Linienform explizit angegeben. Sie ist entscheidend bestimmt durch die Funktion $\zeta(\omega)$, in welche die Struktur des Kristalls wesentlich eingeht. Es gibt also im allgemeinen keine universelle Linienform, sondern diese ist von der speziellen Kristallbeschaffenheit abhängig. Nur wenn die Aufspaltung E der der Linie zugeordneten Elektronenterme sehr groß oder die Temperatur so hoch ist, daß

$$\int_{-\infty}^{\infty} Z(\omega) d\omega > 1 \quad (50)$$

wird, die höheren Glieder in der Reihenentwicklung also den Hauptbeitrag liefern, geht diese individuelle Gestalt nach und nach verloren und nähert sich einer universellen Form, die wir als die „klassische Linienform“ bezeichnen wollen.

Um diese zu bestimmen, gehen wir von der quantentheoretischen Form des Franck-Condon-Prinzips, wie es in den Überlegungen der §§ 1 und 2, insbesondere in den Gl. (33) und (34), enthalten ist, zur entsprechenden klassischen Formulierung über¹⁵⁾:

$$w_{n,n+\nu} = \frac{1}{2} \left\{ \delta(\nu - \eta - 2\sqrt{(n + \frac{1}{2})\eta}) + \delta(\nu - \eta + 2\sqrt{(n + \frac{1}{2})\eta}) \right\}. \quad (51)$$

ν muß hier als kontinuierlich variabel angesehen werden, so daß $w_{n,n+\nu}$ im Gegensatz zur Definition der Gl. (33) eine, wenn auch entartete Wahrscheinlichkeitsdichte bedeutet.

Die etwas mühsame, aber elementare Rechnung soll hier nicht durchgeführt werden — der Gedankengang ist der gleiche, wie im vorigen §. Man erhält schließlich als End-

$$W_{\text{klass}}(\omega) = \frac{1}{\Omega \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{\Omega} \right)^2}, \quad (52)$$

d. i. eine Fehlerfunktion. Für Ω ist dabei der Wert der Gl. (48) einzusetzen. In diesem Fall gilt für die Halbwertsbreite die Beziehung:

$$\delta\omega_{\frac{1}{2}} = 2 \sqrt{2 \log 2} \Omega = 2,354 \Omega. \quad (53)$$

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß im allgemeinen Fall Ω nicht die Bedeutung einer Art (halben) Halbwertsbreite hat, ja, daß dann infolge der individuellen Linienstruktur eine solche Größe gar nicht mehr in vernünftiger Weise allgemein definiert werden kann.

3. Kap.: Diskussion der gewonnenen Ergebnisse an Hand eines einfachen Beispiels. Vergleich mit der Erfahrung

§ 1. Das homogene Kontinuum

Es wäre naheliegend, die bisher entwickelte allgemeine Theorie auf ein spezielles Beispiel, etwa auf den in [I], Kap. 2 behandelten Bromat-Enneahydrat-Kristall anzuwenden. Die dazu notwendigen Größen $(v_x^I)_{\lambda\mu}$, $(v_x^I)_{\lambda\mu/x}$ und $E_{\lambda\mu}$ sind teils schon berechnet oder könnten doch mit verhältnismäßig geringer Mühe bestimmt werden. Ganz anders jedoch ist es mit den dynamischen Daten des Kristalls: Die Berechnung der ω_{I} und $b_{x,j}$ ist bei einem so komplizierten Gitter — s. [I], Abb. 1 — eine praktisch undurchführbare Aufgabe. Außerdem sind die elastischen Konstanten, die man hierfür zum mindesten benötigen würde, bisher nicht bestimmt worden.

Wir wollen uns deshalb auf die Diskussion eines viel größeren Modells beschränken: Wir ersetzen den Kristall durch ein „homogenes Kontinuum“, dessen elastische Eigenschaften bekanntlich durch die beiden Schallgeschwindigkeiten c_{trans} und c_{long} bereits vollständig bestimmt sind, und denken uns die einzelnen Gitterbausteine in dieses Kontinuum eingebettet. Dann sind die Ausdrücke für ω_{trans} und ω_{long} , sowie die zugehörigen $b_{x,j}$ -Werte leicht anzugeben.

Wir nehmen weiter an, daß die Gitterbausteine SE- und Bromationen sind und die Punktlagen des in [I], Kap. 2 berechneten Kristalls haben, so daß wir die Daten für das Störpotential in Anlehnung an die dort ausgeführten Rechnungen bestimmen können. Wir beschränken uns dabei wieder auf das (2.0)-Glieder der Entwicklung nach Kugelfunktionen. Dann berechnen sich die benötigten $(v_x^I)_{20/x}$ für Punktladungen leicht an Hand der aus Gl. (I, 37) folgenden Beziehung:

$$(v_x^I)_{\lambda\mu/x} = \left\{ \frac{1}{Y_{\lambda\mu}^* (\Theta_x^I, \Phi_x^I)} \frac{\partial Y_{\lambda\mu}^* (\Theta_x^I, \Phi_x^I)}{\partial x} - \frac{\lambda + 1}{R_x^I} \frac{\partial R_x^I}{\partial x} \right\} (v_x^I)_{\lambda\mu}. \quad (54)$$

¹⁵⁾ Vgl. etwa E. U. Condon¹⁶⁾.

¹⁶⁾ E. U. Condon, Physic. Rev. **32**, 858 (1928).

Bestimmt man diese Größen für die Gitterbausteine der nächsten Umgebung eines SE-Ions im Bromat-Kristall, so findet man, daß die beiden vertikal über bzw. unter dem betrachteten Ion liegenden SE-Ionen den größten Beitrag liefern. Infolgedessen ist es sinnvoll, im Rahmen unserer Abschätzung nur diesen Anteil zu berücksichtigen, alle ändern aber zu vernachlässigen.

Für $\zeta(\omega)$ ergibt sich auch jetzt noch ein recht komplizierter Ausdruck, der sich nur in der Grenze kleiner ω in geschlossener Form angeben läßt:

$$\zeta(\omega) \sim \left(\frac{1}{c_{\text{long}}^5} + \frac{2}{3} \frac{1}{c_{\text{trans}}^5} \right) E \cdot \omega. \quad (55)$$

Da sich alle kristallinen Stoffe bei kleinen Frequenzen elastisch verhalten, so gilt dieses Ergebnis, nämlich daß die Reihenentwicklung für $\zeta(\omega)$ mit einem linearen Glied beginnt, ganz allgemein.

Für die numerische Rechnung wählen wir — es handelt sich bei den wasserhaltigen SE-Salzen um sehr weiche Substanzen — die Werte:

$$c_{\text{trans}} = 7 \cdot 10^4 \text{ cm/sec},$$

$$c_{\text{long}} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}.$$

Das Verhältnis beider entspricht dabei der zwar nicht streng richtigen, jedoch in vielen Fällen genähert erfüllten Poissonschen Beziehung. Für E setzen wir 100 cm^{-1} ein. Abb. 1 zeigt nun zuunterst den mit diesen Werten berechneten Verlauf von $\zeta(\nu)$ — ω wurde aus praktischen Gründen durch die Wellenzahl ν ersetzt — die gestrichelte Kurve gibt den Beitrag der transversalen Schwingung allein an. Die Funktion steigt, wie schon bemerkt, zuerst linear an, erreicht ein Maximum, um bald sehr steil abzufallen. Dassich dann anschließende

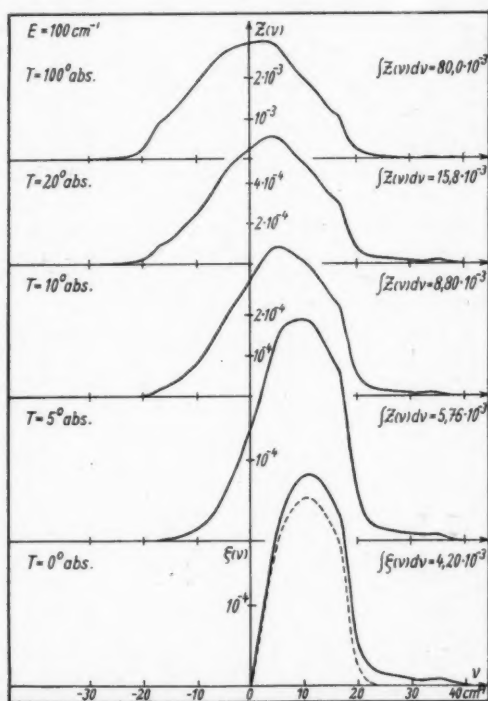


Abb. 1. Die Funktionen $\zeta(\nu)$ und $Z(\nu)$ für das homogene Kontinuum

langsamer abfallende Kurvenstück ist durch den Anteil der longitudinalen Wellen bestimmt. Über $\zeta(\nu)$ ist dann die durch Gl. (43) definierte Funktion $Z(\nu)$ für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Man sieht deutlich, wie diese Größe — zuerst noch fast ganz durch den Nullpunktsanteil $\zeta(\nu)$ bestimmt und daher extrem

unsymmetrisch — mit wachsender Temperatur immer breiter und symmetrischer wird, bis sie schließlich in dem durch die Beziehung

$$T \gg \frac{\hbar \omega_0}{k} = 1,433 \nu_0 \quad (56)$$

bestimmten Grenzfall, wo ν_0 die höchste im Schwingungsspektrum vorkommende Frequenz bedeutet, für alle Abszissen gleichmäßig mit T anwächst.

Solange $\int Z(\nu) d\nu \ll 1$ ist — und das ist in unserem Beispiel stets der Fall — ist die Linienform praktisch durch

$$W(\nu) \sim \delta(\nu) + Z(\nu) \quad (57)$$

gegeben. Das bedeutet: Wir haben an der Stelle $\nu = 0$ eine scharfe Linie, welche den Hauptteil der Intensität in sich vereinigt und darunter ein verhältnismäßig breites Kontinuum mit dem oben beschriebenen Verhalten. Wenn die Intensität dieses $Z(\nu)$ -Kontinuums mit der Intensität der Null-Linie vergleichbar wird, tritt eine weitere Verbreiterung dadurch auf, daß nun auch die Glieder $W_2(\nu)$ usw. zur Gesamtintensität beitragen, und bei weiterer Temperatursteigerung nähert sich die Linie dann der universellen klassischen Form an.

Wir haben in unserer bisherigen Betrachtung natürlich nur die akustischen Zweige des Kristalls behandeln können. Das Modell des „homogenen Kontinuums“ kennt ja nur diese. Um nun auch die optischen Zweige in etwa zu berücksichtigen, schätzen wir deren Beitrag zu $\zeta(\nu)$ ab, indem wir für jeden eine feste Frequenz ansetzen.

Da sind zuerst die Schwingungen der SE-Ionen gegen die (zu einem Komplex zusammengefaßt gedachten) Bromationen. Von diesen drei Zweigen trägt sicher nur derjenige, dessen Schwingungen in der z -Richtung verlaufen, wesentlich zu $\zeta(\nu)$ bei. Mit $\nu_0 = 35 \text{ cm}^{-1}$ finden wir

$$\zeta(\nu) = \delta(\nu - 35) \cdot 0,243 \cdot 10^{-4} \left(\frac{E}{100} \right)^2.$$

Das ist ein sehr kleiner Beitrag. Er wurde in Abb. 1 — über einen Bereich von 10 cm^{-1} symmetrisch zu ν_0 verteilt — zum Anteil der akustischen Schwingungen hinzugefügt. Die Schwingungen der benachbarten BrO_3^- -Ionen gegeneinander werden noch weniger zu $\zeta(\nu)$ beitragen und wurden deshalb nicht berücksichtigt.

Weiter bleiben noch die Schwingungen des Hydratkomplexes, d. h. die Schwingungen der ein SE-Ion umhüllenden Wassermolekeln gegen dieses Zentralion und gegeneinander, und die inneren Schwingungen der einzelnen BrO_3^- -Ionen bzw. H_2O -Molekeln zu betrachten. Der Einfluß der letzteren auf die Linienstruktur ist (klassisch gesprochen) dadurch bedingt, daß die Energie der $4f$ -Elektronen durch die Schwankung der Größen der Multipolmomente — insbesondere des Dipolmoments — dieser Gruppen geändert wird. Man weiß seit den Untersuchungen von Joos und Ewald (l. c.), daß die Eigenfrequenzen dieser Schwingungen wesentlich höher liegen als die bisher von uns betrachteten, nämlich in der Größenordnung von 600 – 1600 cm^{-1} . Wir wollen auf diese inneren Schwingungen jedoch nicht näher eingehen, sondern nur die äußeren Schwingungen des Hydratkomplexes untersuchen. Zuvor aber müssen wir noch auf einen wesentlichen Effekt hinweisen, den wir bisher völlig vernachlässigt haben.

§ 2. Der Einfluß der durch die Schwingungen erzeugten Polarisation der Ionen

In allen bisherigen Überlegungen haben wir so gerechnet, als sei nicht nur die Masse, sondern auch die Ladung der Ionen in deren Mittelpunkt konzentriert. Das war — in erster Näherung — auch vernünftig für das statische Modell [I],

da dort die Abweichungen der Elektronen-Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie nur Effekte höherer Ordnung zur Folge haben konnten. Ganz anders ist dies dagegen bei den Schwingungen der Gitterbausteine. Hier tritt im allgemeinen eine zusätzliche Polarisierung auf: Die schwingenden Kerne nehmen ihre Elektronenhüllen, da diese ja auch unter dem Einfluß der Kräfte der Nachbarionen stehen, nur teilweise mit, und dies bewirkt, daß die effektiv schwingende Ladung $(q_n)_{\text{eff}}$ u. U. ganz beträchtlich von der wirklichen Ladung \dot{q}_n abweicht. Wir können dies summarisch durch Einführen eines Faktors σ_n beschreiben, der in folgender Weise definiert ist:

$$\sigma_n = \frac{(q_n)_{\text{eff}}}{\dot{q}_n}, \quad (58)$$

und wir können damit in den früheren Rechnungen das nach diesen Überlegungen a priori unbekannte $(v_n^i)_{\lambda\mu/\pi}$, da hierin ja die bewegte Ladung steckt, durch $\sigma_n (v_n^i)_{\lambda\mu/\pi}$ ersetzen, wo $(v_n^i)_{\lambda\mu/\pi}$ entsprechend die bekannte Ionenladung \dot{q}_n enthält. Dieses σ_n ist aber nun keineswegs eine Konstante, sondern, wie man leicht einsieht, von der Schwingungsform wesentlich abhängig, d. h. eine Funktion von j und \mathfrak{k} .

Wir erkennen dies am besten am Beispiel der linearen Kette, denn da ist die relative Differenz zwischen dem Schwerpunkt der positiven und dem der negativen Ladung für das l -te Teilchen sicher proportional zu

$$\frac{(u^l - u^{l-1}) - (u^{l+1} - u^l)}{u^l}, \quad (59)$$

woraus durch Einsetzen der Normalkoordinaten für gleiche Teilchen sofort die Proportionalität mit $\sin^2(k_l/2)$ folgt, so daß wir

$$\sigma = 1 + \alpha \sin^2 \frac{k_l}{2} \quad (60)$$

setzen können, wo α für positive Ionen eine positive, für negative Ionen eine negative Konstante bedeutet.

Beim Realkristall wird die (j, \mathfrak{k}) -Abhängigkeit von σ_n sicher wesentlich komplizierter aussehen. Allgemeingültig ist nur der oben gefundene Tatbestand, daß im elastischen Grenzfall $\sigma_n - 1$ quadratisch gegen null geht.

Da es für das Beispiel des vorigen § nicht möglich war, σ_n in einfacher Weise abzuschätzen, so haben wir es völlig unberücksichtigt gelassen. Wir müssen uns jedoch klar darüber sein, daß durch diesen Effekt $\zeta(\nu)$ u. U. um eine Größenordnung verändert wird. Wenn wir einmal annehmen, daß im Fall der höchsten akustischen Schwingungen die SE-Ionen alle inneren Schalen einschließlich der $4f$ -Schale vollständig, die $5s^2 5p^2$ -Schale dagegen gar nicht mitnehmen würden, so erhielten wir einen Wert von $\sigma_{SE} = 3,7$. Der wirkliche Maximalwert dürfte hiervon aber nicht sehr verschieden sein. Wir können somit — σ_{SE} geht in $\zeta(\nu)$ quadratisch ein — mit einer Vergrößerung dieser Funktion bis zu einem Faktor ~ 10 rechnen, wenigstens in bezug auf den Anteil der longitudinalen und insbesondere der optischen Frequenzen. Für die transversalen Schwingungen läßt sich σ_{SE} noch schwerer abschätzen, doch ist hier wohl mit einem wesentlich kleineren Wert zu rechnen.

§ 3. Die Eigenschwingungen des Hydrat-Komplexes

Wir sahen in [I], Kap. 2, § 1, daß die Aufspaltung der Elektronenterme durch das Störfeld der Nachbarschaft fast zur Hälfte durch das Potential der Dipole der das SE-Ion umgebenden Hydrathülle verursacht wird. Deshalb ist anzu-

nehmen, daß dieser Komplex auch bei den akustischen Schwingungen wesentlich zur Linienverbreiterung beitragen wird. Da wir jedoch über die Bindungsfestigkeit der H_2O -Molekeln an das zentrale Ion gar nichts wissen, müssen wir auf die Abschätzung dieses Beitrags verzichten.

Nun liegen die den optischen Schwingungen dieses Komplexes zugeordneten Zweige sicher in einem sehr engen ν -Intervall, und deshalb können wir — mit mehr Berechtigung noch als bei den optischen Zweigen des § 1 — mit diskreten Eigenschwingungen rechnen. Dieser Komplex nun, bestehend aus 9 H_2O -Molekeln, besitzt 24 Schwingungsfreiheitsgrade und dementsprechend die gleiche Anzahl von (allerdings zum Teil entarteten) Eigenschwingungen¹⁷⁾. Dieses komplizierte System können wir aber nicht behandeln, fehlen und doch alle Angaben über die darin herrschenden Kräfte. Wir wollen vielmehr die Annahme machen, daß die Kräfte zwischen dem zentralen SE-Ion bzw. den umgebenden Bromat-Ionen und den einzelnen H_2O -Dipolen groß sind gegen die Kräfte, welche die einzelnen Dipole aufeinander ausüben und können dann genähert jeden Dipol unabhängig von den andern als radial zum SE-Ion schwingenden Oszillator betrachten. Deutet man die äußeren Schwingungen, welche die Schwingungsüberlagerungen in den Spektren der wasserhaltigen SE-Salze verursachen, versuchsweise als solche H_2O -Komplex-Schwingungen und entnimmt aus den Beobachtungen — vgl. etwa D. Meyer²⁰⁾ — den Wert $\nu_0 = 175 \text{ cm}^{-1}$, so findet man

$$\zeta_{\text{H}_2\text{O}}(\nu) = \delta(\nu - 175) \cdot 0,327 \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{10} \right)^2 \left(\frac{E}{100} \right)^2.$$

$Z(\nu)$ unterscheidet sich wegen der verhältnismäßig hohen Frequenz bei tiefen Temperaturen nur wenig von $\zeta(\nu)$. Bei 300° abs. finden wir z. B. erst:

$$Z_{\text{H}_2\text{O}}(\nu) = [0,246 \cdot \delta(\nu + 175) + 0,573 \cdot \delta(\nu - 175)] \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{10} \right)^2 \left(\frac{E}{100} \right)^2.$$

Auch hier läßt sich $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ — für welche Größe man nun wenigstens einen konstanten Wert ansetzen kann — nur sehr schwer abschätzen, übersieht man doch gar nicht ohne weiteres, in welcher Weise sich die Ladungsverteilung bei der Schwingung ändert, doch wird man einen negativen Wert der Größenordnung 10–25 vermuten²¹⁾. So versteht man, daß diese Komplexschwingungen u. U. mehr zur Gesamtintensität beitragen können als die Null-Linie und die akustischen Schwingungen zusammen, wie es z. B. beim Nd-Zn-Doppelnitrat (s. D. Meyer, l. c.) beobachtet worden ist. Abgesehen von dem vielleicht sehr großen $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ -Faktor und der Nähe der H_2O -Molekeln ist es vor allem auch deren im Vergleich mit den SE- und Bromationen geringe Masse, welche diesen großen Effekt bewirkt.

§ 4. Der Einfluß der anharmonischen Glieder des Gitterpotentials

In den vorausgegangenen Untersuchungen haben wir mit einem in den u_x^i quadratischen Potential gerechnet, anders ausgedrückt, in der Potenzreihenent-

¹⁷⁾ Die allgemeinen Methoden zur Behandlung solcher Probleme findet man bei C. J. Brester¹⁹⁾ und, durch Benutzung des gruppentheoretischen Formalismus wesentlich vereinfacht, bei E. Wigner¹⁹⁾.

¹⁸⁾ C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Utrecht 1923.

¹⁹⁾ E. Wigner, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. 1930/2, S. 133.

²⁰⁾ D. Meyer, Ann. Physik (6) 2, 330 (1948).

²¹⁾ Wenn eine effektive Ladung der Größe $+e$ schwingen würde, so ergäbe das $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = -6,4$. Der 8-fach geladene H_2O -Rumpf wird aber sicher nur einen Teil seiner aus den $2s^2 2p^6$ -Elektronen bestehenden Ladungswolke mitführen können.

wicklung des wirklichen Potentials nach diesen Auslenkungen aus der Ruhelage alle höheren Glieder vernachlässigt. Infolge dieser Vernachlässigung erst war es möglich, das schwingende Kristallgitter durch eine orthogonale Transformation in ein System voneinander unabhängiger Oszillatoren zu zerlegen, d. h. überhaupt den in Kap. 1 und 2 entwickelten Formalismus anzuwenden. Nun ist es aber bekannt, daß sich schon bei ziemlich kleinen Auslenkungen — d. h. verhältnismäßig tiefen Temperaturen — die Abweichungen vom harmonischen Potential deutlich bemerkbar machen, und wir müssen uns fragen, welche Effekte uns durch unsere Vernachlässigung evtl. entgangen sind.

Eine quantitative Beantwortung dieser Frage würde eine mühevolle Störungsrechnung erfordern, doch können wir qualitativ leicht eine Antwort geben, indem wir uns an die Verhältnisse bei einer zweiatomigen Molekel erinnern, uns also auf die Betrachtung eines einzigen Oszillators beschränken. Da sehen wir, daß bei Abweichung vom Parabelpotential der Mittelwert von u_{xx}^2 von der Schwingungsamplitude — quantenmechanisch gesprochen: vom Energiezustand — d. h. von der Temperatur abhängig wird. Dies ergibt ja den bekannten Effekt der Volumenausdehnung mit steigender Temperatur. Für die Linienform hat er, wie man sofort übersieht, zur Folge, daß die Feststellung der Gl. (47) nicht mehr gilt, der Linienschwerpunkt durch die Temperatur also verschoben wird. Dies wurde auch deutlich beobachtet²²⁾. Infolgedessen kann man die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Linienfrequenz geradezu als Kriterium für die Genauigkeit der harmonischen Näherung betrachten.

Als zweites müssen wir beachten, daß, wenn wir auch die quadratischen und höheren Glieder in der Entwicklung der Energie der $4f$ -Elektronen — s. Gl. (28) — mitnehmen, die den beiden Zuständen zugeordneten Potentialkurven nicht nur gegeneinander verschoben, sondern auch in ihrer Form etwas verschieden werden. Das hat aber zur Folge, daß die Übergänge vom Zustand n nach $n + \nu$ bei festgehaltenem ν nicht mehr für alle n dieselbe Frequenz haben. Insbesondere wird dadurch die Null-Linie verbreitert. Diese Verbreiterung als Funktion der Temperatur stellt sich somit als ein zweites, vom ersten unabhängiges Kriterium für die Genauigkeit unserer Näherung heraus.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung

Wir beschränken uns auf die Diskussion der sehr sorgfältig ausgeführten Messungen der Konturen einiger Linien (der sog. Gruppen D und D') des $\text{Nd}_2\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ von D. Meyer (l. c., s. dort insbes. die Abb. 5a–d). Unsere oben durchgeführten Überlegungen und Abschätzungen lassen da folgende Annahmen als sehr naheliegend erscheinen:

Bei den dort mit $D \pm \nu_a$ bzw. $D' + \nu_a$ bezeichneten Schwingungsüberlagerungen handelt es sich — zumindest in der Hauptsache — um die in § 3 diskutierten Schwingungen des Hydratkomplexes. Wie dort schon bemerkt, ist die sehr große Intensität dieses Anteils durchaus verständlich. Die sehr schmalen Linien der Gruppen D und D' deuten wir als Null-Linien, d. h. reine Elektronenübergänge.

²²⁾ Beim Bromat-Enneahydrat beobachtet man zwischen 0 und 100° eine Verschiebung von ca. 2 cm^{-1} (extrapoliert), von 100–200° eine solche von etwa 4 cm^{-1} und von 200–300° endlich eine solche von etwa 6 cm^{-1} . Diese Daten verdanke ich einer mündlichen Mitteilung von Herrn H. G. Kahle.

Ihre endliche Breite — insbesondere deren Gang mit der Temperatur, welcher dem \sqrt{T} -Gesetz nicht folgt, sondern wesentlich steiler verläuft — dürfte dann durch die Wirkung der höheren Glieder der Energie der 4f-Elektronen (§ 4, zweites Kriterium) bedingt sein. Dies trifft allerdings nicht für die wahrscheinlich vorhandene sehr geringe Nullpunktsbreite zu, doch kann diese vielleicht als Folge des Elektronenaustauschs (Resonanz-Verbreiterung) oder evtl. auch des Kernspins (Hyperfeinstruktur) gedeutet werden.

Es verbleibt also noch, nach dem Anteil der äußeren, insbesondere der akustischen Gitterschwingungen zu fragen. Beim flüchtigen Betrachten der oben genannten Abbildungen scheint dort nichts vorhanden zu sein, was mit den Konturen unserer Abb. 1 in Zusammenhang gebracht werden könnte. Das ist indessen auch nicht weiter verwunderlich, denn wir sahen, daß dieser $Z(\nu)$ -Anteil verhältnismäßig schwach — seine integrale Intensität beträgt im Beispiel dieses Kap. für 100° abs. nur 8% der Intensität der Null-Linie — und außerdem über ein größeres Frequenzintervall (von etwa 40 cm⁻¹) verteilt ist. Und die Beobachtung eines solchen Anteils ist infolge der Unsicherheit in der Abtrennung des Absorptionsspektrums vom ungestörten Kontinuum sehr schwer²³⁾. Außerdem kommt noch hinzu, daß wir es im obigen Beispiel nirgends mit einer isolierten Linie, sondern stets mit Gruppen eng benachbarter Linien zu tun haben, deren Flügel sich stark überlappen, insbesondere infolge der Überlagerung der Komplex-Schwingungen.

So ist es besonders erfreulich, daß bei näherem Zusehen zumindest in einem Fall — nämlich bei der langwelligsten Komponente der D-Gruppe in Abb. 5d²⁴⁾ — ein solcher Anteil sich deutlich aus dem Untergrund heraushebt, dessen Breite und integrale Intensität, soweit sie abgeschätzt werden können, in guter Übereinstimmung mit den oben angegebenen Werten des $Z(\nu)$ -Anteils unserer Abb. 1 sind.

Ob bei den wasserfreien SE-Salzen die Verhältnisse qualitativ ähnlich liegen, oder aber ob dort der Anteil der akustischen Schwingungen wesentlich stärker zur Linienform beiträgt²⁵⁾, kann hier nicht diskutiert werden, da eine der oben zugrunde gelegten Arbeit analoge Untersuchung für solche Salze bisher nicht vorliegt.

§ 6. Einige Hinweise für eine weitere Prüfung der Theorie

Die Ausführungen der ersten §§ dieses Kap. haben in etwa deutlich werden lassen, wo die Hauptprobleme für die Anwendung der dargestellten Theorie liegen. Es ist dies, wie schon bemerkt, in der Hauptsache die Berechnung der ω_j und $b_{\alpha,j}$, sowie die Bestimmung der Funktionen σ_{α} . Dagegen ist, wenn die fundamentale Funktion $\zeta(\omega)$ erst gewonnen ist, die Berechnung der Linienform als Funktion der Temperatur und in gewissen oben genau bezeichneten Grenzen auch als Funktion der Aufspaltungsenergie der verschiedenen Linien sehr einfach.

Aus dieser Feststellung ergibt sich schon ein Gesichtspunkt für eine wenigstens teilweise quantitative Prüfung der Theorie, nämlich durch Vergleichen mehrerer

²³⁾ Bei der Gruppe D tritt hierbei noch dadurch eine Komplikation auf, daß gerade an dieser Stelle das Maximum der O₄-Bande der (zur Kühlung verwendeten) flüssigen Luft liegt.

²⁴⁾ Etwas weniger deutlich auch noch bei der kurzwelligsten Komponente von D' in der gleichen Abbildung.

²⁵⁾ Diese Alternative ist durchaus wahrscheinlich, da die Linien dort wesentlich diffuser sind und andernfalls gar nicht einzusehen wäre, warum dann das \sqrt{T} -Gesetz gelten sollte, welches J. Becquerel ja gerade an solchen Salzen entdeckt hat.

Linien desselben Kristalls, denen verschiedene Aufspaltungsenergien zugeordnet sind²⁶⁾, in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei gerade das Verhalten bei ganz tiefen Temperaturen (flüssiger Wasserstoff!) besonders aufschlußreich sein sollte.

Darüber hinaus wäre sehr viel gewonnen, wenn es gelingen würde, einen einfachen — jedenfalls wasserfreien — SE-Kristall zu finden, der einer genauen röntgenographischen Strukturbestimmung zugänglich wäre²⁷⁾. In diesem Fall — aber gewiß auch nur in einem solchen — könnte man hoffen, oben bezeichnetes Problem theoretisch zu bewältigen, d. h. auf einige wenige Konstanten zurückzuführen, die dem Experiment entnommen werden könnten.

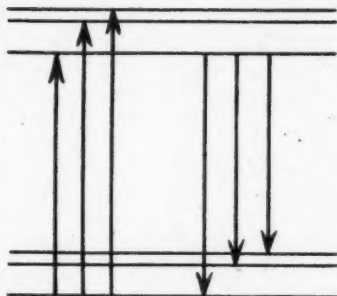


Abb. 2. Zur Veranschaulichung der spiegelesymmetrischen Linienform bei Absorptions- und Emissionslinien

Zum Schluß sei noch auf eine einfache Konsequenz unserer Überlegungen hingewiesen, die vielleicht ebenfalls einer einfachen Prüfung fähig ist: Die Linienform darf bei den einander zugeordneten Emissions- und Absorptionslinien nicht genau übereinstimmen, sondern muß spiegelbildlich gleich sein. Wir übersehen das besonders einfach für den absoluten Nullpunkt. Bei Absorption können dann außer dem Elektronenübergangsquant noch ein oder mehrere Schwingungsquanten absorbiert werden, die Frequenz wird dadurch vergrößert. Bei Emission dagegen kann ein Teil der emittierten Energie auf Kosten der Strahlung an das Gitter abgegeben werden, die Frequenz wird dabei also verkleinert (Abb. 2).

Die vorliegende Arbeit, Teil [I] und [II], wurde in der Zeit von April 1949 bis Februar 1950 im Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. G. Ludwig möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauerndes förderndes Interesse bei ihrer Durchführung, Herrn Prof. K. H. Hellwege für die vielen wertvollen Hinweise in zahlreichen Diskussionen herzlich danken.

²⁶⁾ Daß in der Reihe der SE eine enge Korrelation zwischen mittlerer Linienaufspaltung und mittlerer Linienbreite bzw. der Intensität der Schwingungsüberlagerungslinien besteht, hat Hellwege (l. c.) bereits früher gezeigt.

²⁷⁾ Das SE-Fluorid (Tysonit) wäre u. U. geeignet, vorausgesetzt daß es möglich ist, die Strukturuntersuchungen von I. Oftedal — vgl. [I], Kap. 2, § 1 — zu vervollständigen, besser vielleicht noch das Phosphat (Xenotim), da hier Anionen und Kationen in gleicher Anzahl vorkommen und eine Strukturbestimmung wegen der — verglichen mit den Fluor-Ionen — größeren Masse der Phosphat-Ionen möglicherweise leichter ist. Allerdings ist es hier wiederum fraglich, ob man die Wirkung des PO_4^{3-} -Ions auf die 4f-Schale des unmittelbar benachbarten SE-Ions noch sinnvoll durch die einer Punktladung beschreiben kann.

Dormagen (Niederrhein), Oststraße 20.

(Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1950.)

Ein quantenmechanisches eindimensionales Modell für spezielle lineare endliche Molekülketten (als denkbare Modell für Kraftwirkungen zwischen Genmolekülen im Protoplasma)

Von E. Hückel und W. Bingel

(Mit 9 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Es werden die Eigenwerte eines Elektrons in einem eindimensionalen Potentialverlauf untersucht, wie er in Abb. 1 wiedergegeben ist, und zwar insbesondere ihre Abhängigkeit von der Zahl N der Kettenglieder, den Verhältnissen $\lambda_a = a/l$ und $\lambda_b = b/l$, sowie der „Durchlässigkeit“ $1/D$ der Potentialschwellen, wobei für die Durchführung der Rechnung die Schwellen unendlich hoch und unendlich schmal gemacht werden. — Es ergibt sich, daß im allgemeinen der tiefste Eigenwert mit der Kettenlänge ab- und nur bei besonderer Wahl der Parameter zunimmt. Dies Verhalten läßt solche Ketten als hypothetisches Modell für die Kraftwirkungen zwischen Genmolekülen im Protoplasma geeignet erscheinen.

§ 1. Einleitung und Problemstellung

Es ist bekannt, daß Genmoleküle im Protoplasma sich im allgemeinen abstoßen, in besonderen Fällen aber — vorausgesetzt, daß die Genmoleküle untereinander gleich sind — auch anziehen können. Dabei sind die abstoßenden und anziehenden Kräfte über Strecken wirksam, die wesentlich größer sind als dies sonst bei Molekularkräften (von der Art chemischer oder van der Waalsscher Kräfte) der Fall ist. Es ist deshalb von seiten biologischer Forscher [z. B. A. Rothen¹⁾] die Vermutung ausgesprochen worden, daß hier eine neue Art von weitreichenden Kräften wirksam sei, für welche die bisher bekannten physikalischen Wirkungen, wie sie bei kleinen Molekülen auftreten, keine Erklärung liefern könnten.

Deutungsversuche von Jordan²⁾, sowie von Jehle³⁾, Wirkungen der genannten Art durch quantenmechanische Resonanz zwischen Atomschwingungen in den aufeinander wirkenden Genmolekülen zu erklären, scheinen uns wegen der geringen Reichweite der hierbei erhaltenen Kräfte — die letztlich von einer dynamischen Dipol-Dipolwechselwirkung herrühren — und wegen der Nichtberücksichtigung des Zwischenmediums keine befriedigende Lösung des Problems zu liefern. (Es ist allerdings zu bemerken, daß bei Jordan das Zwischenmedium insofern an den in Frage kommenden Kräften nicht unbeteiligt ist, als von dessen

¹⁾ A. Rothen, Growth, Symposium XI, Nr. 4, 195 (1947).

²⁾ P. Jordan, Physik. Z. **39**, 711 (1938).

³⁾ H. Jehle, Vortrag im physikalischen Kolloquium Marburg, Sommer 1949.

Molekülen herrührende Stöße Quantenübergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen hervorrufen können; und daß der Jéhlesche Deutungsversuch sich in erster Linie auf Fälle beziehen soll, wo es sich um ein festes Zwischenmedium handelt, dessen Art für die Kräfte nicht von wesentlicher Bedeutung sein soll; vgl. auch die folgende Anmerkung⁴⁾.

Hier soll nun im folgenden ein sehr stark idealisiertes Modell für das Zustandekommen der genannten Kraftwirkungen untersucht werden, das von einer ganz anderen Vorstellung ausgeht, als dies bei Jordan und Jéhle der Fall ist, und bei dem die Rolle des Zwischenmediums als verbindendes Mittel wesentlich ist. Und zwar wird folgende Vorstellung zugrunde gelegt: die Wechselwirkung über relativ große Abstände soll dadurch zustande kommen, daß ein Elektron von einem Genmolekül zum anderen durch das zwischenliegende Protoplasma hindurchlaufen kann. Um diese Vorstellung modellmäßig der Rechnung zugänglich zu machen, wird ein schematisiertes eindimensionales Modell betrachtet, das am

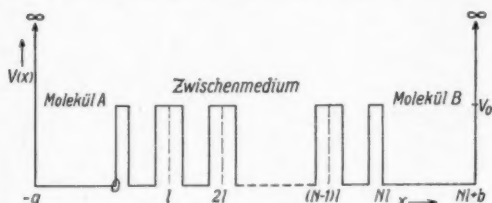


Abb. 1. Potentialverlauf

einfachsten durch Abb. 1 erläutert wird. Diese stellt den angenommenen Potentialverlauf $V(x)$ für die „Bewegung“ eines Elektrons von einem Genmolekül zum anderen durch das Zwischenmedium dar.

Die Individualität der aufeinander wirkenden „Moleküle“ A und B ist

hier in einfachster Weise durch die Breiten a, b der sie repräsentierenden „Potentialkästen“ charakterisiert; das Zwischenmedium durch einen periodischen Potentialverlauf mit der Periode l ; dieser soll — wiederum in einfachster Weise — eine zwischen A und B liegende „Molekülkette“ darstellen, die wir auch als „Zwischenkette“ bezeichnen werden.

$V(x)$ ist dann durch 6 Parameter festgelegt: $a, b, l, d; V_0; N$. Zur einfacheren Behandlung werden wir ihre Zahl später auf 5 reduzieren, indem wir die Potentialschwelle zwischen den einzelnen Kästen unendlich hoch und unendlich schmal machen derart, daß das Produkt $V_0 \frac{d}{2}$ einen endlichen Grenzwert ergibt, dessen reziproken Wert wir als „Durchlässigkeit“ der Schwelle bezeichnen (s. § 3). Durch Einführung dimensionsloser Größen läßt sich die Zahl der Parameter weiter um 1 auf 4 reduzieren [vgl. (3,7)].

Es soll nun untersucht werden, wie die Eigenwerte der Energie eines in einem solchen Potentialverlauf befindlichen Elektrons, insbesondere die Energie des Grundzustandes, sich mit wachsender Zahl N der Kettenglieder in Abhängigkeit

⁴⁾ Zur Deutung bei einem festen Zwischenmedium etwa auftretender Kräfte ist unser Modell nicht brauchbar (vgl. weiter unten bei der ersten zu beantwortenden Frage). Die Argumente, welche für das Auftreten solcher durch ein festes Zwischenmedium hindurch wirksamer Kräfte zwischen großen Molekülen angeführt werden⁵⁾, scheinen uns nicht unbedingt stichhaltig, da wir eine Erklärung der dort beobachteten Erscheinungen auf Grund von Diffusion nicht für absolut ausgeschlossen halten. Auf die Diskussion dieser außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegenden Frage soll hier nicht eingegangen werden.

⁵⁾ A. Rothen, l. c. J. biol. Chem. **163**, 345 (1946); **167**, 399 (1947); **168**, 75 (1947).

von den übrigen Parametern ändern. Die zu beantwortenden Fragen sind dann insbesondere diese:

1. Kann es vorkommen, daß mit wachsender Gliederzahl N die Energie des Grundzustandes abnimmt oder auch zunimmt? Eine Abnahme (Zunahme) dieser Energie mit N bedeutet nämlich dann eine Abstoßung (Anziehung) der Endmoleküle, wenn eine Änderung von N durch ein statistischen Gesetzen gehorchendes, durch die Temperaturbewegung bedingtes, seitliches Herein- oder Heraustreten einzelner Moleküle der Zwischenkette erfolgen kann.

2. Wenn — wie es sich für besondere Wertebereiche der Parameter im Falle gleicher Endmoleküle ($b = a$) ergeben wird — in dem unter 1. erläuterten Sinne Anziehung stattfinden kann, ist dies auch noch möglich bei verschiedenen Endmolekülen ($b \neq a$)?

Die Antwort auf 2., welche unsere Untersuchungen ergeben wird, sei vorweggenommen: bei besonderer Wahl der übrigen Parameter kann eine Anziehung im Falle $b \neq a$ noch auftreten, wenn b und a nicht allzusehr voneinander verschieden sind. Je stärker das Verhältnis a/b von 1 abweicht, um so kleiner wird die mögliche Anziehung, und um so stärker nimmt diese — wenn sie auftritt — mit der Zahl N der Glieder der Zwischenkette ab. Die Wechselwirkung zwischen den Endmolekülen, welche dieses Modell liefert, ist also durchaus spezifisch und zwar in zweifacher Hinsicht: bei gleichen Endmolekülen ist Abstoßung der Normalfall, und Anziehung tritt nur in ganz besonderen Fällen ein. Bei verschiedenen Endmolekülen ist ebenfalls Abstoßung der Normalfall, Anziehung kann zwar auch auftreten, doch ist diese dann schwächer und weniger weitreichend als bei gleichen Molekülen, und es dürfen hierfür die Endmoleküle nicht allzu verschieden voneinander sein.

§ 2. Aufstellung der Eigenwertbedingung⁶⁾

Die Schrödingergleichung für ein Elektron im Potential $V(x)$ lautet unter Einführung der Wellenzahl k gemäß

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

und von $W(x) = \frac{2m}{\hbar^2} V(x)$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + [k^2 - W(x)]\psi(x) = 0.$$

In den Intervallen $-a \leq x \leq 0$, $Nl \leq x \leq Nl + b$ ist die allgemeine Form der Lösung:

$$\psi_a = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad \text{bzw.} \quad \psi_b = C e^{ik(x-Nl)} + D e^{-ik(x-Nl)}. \quad (2,1)$$

In jedem Periodenintervall der Breite l der Zwischenkette ist das Potential symmetrisch zu dessen Mitte (wobei wir an dieser Stelle nur diese Voraussetzung machen, die spezielle Form des Kastenpotentials der Abb. 1 in der Zwischenkette aber noch nicht voraussetzen brauchen). Es gibt dann dort zwei partikuläre, reelle, linear unabhängige Integrale, von denen das eine (mit u bezeichnet) symme-

⁶⁾ Die hier benutzte Rechenmethode schließt sich eng an eine Arbeit von S. Flügge⁷⁾ an. Sie geht aber über das dort untersuchte Problem hinaus, da in jener Arbeit eine endliche offene Kette behandelt ist, bei welcher kein Eigenwertproblem vorliegt.

⁷⁾ S. Flügge, Ann. Physik 3, 101 (1948).

trisch, das andere (mit v bezeichnet) antimetrisch in bezug auf die Mitte des Intervalls ist.

Die allgemeine Lösung im n -ten Intervall ist dann von der Form:

$$\psi_n = A_n u [x - (n-1)l] + B_n v [x - (n-1)l].$$

Für eine durchgehende Lösung für alle x müssen die Funktionen $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_N$, ψ_n und ihre Ableitungen an den Stellen $x = 0, l, 2l, \dots, Nl$ stetig aneinander anschließen. Hierbei treten nur die Werte der Funktionen u und v und ihrer Ableitungen für die Argumente $x = 0$ und $x = l$ auf, wobei wegen der Symmetrieeigenschaften von u und v ist:

$$u(l) = u(0), \quad u'(l) = -u'(0); \quad v(l) = -v(0), \quad v'(l) = v(0).$$

Da in diesem § nur noch diese Werte vorkommen werden, schreiben wir einfach $u(0) \equiv u$, $v(0) \equiv v$; $u'(0) \equiv u'$, $v'(0) \equiv v'$.

Die Anschlußbedingungen (Stetigkeitsforderung für ψ und ψ') liefern dann nach (2,1), (2,1'):

$$\text{bei } x = 0: A_1 u + B_1 v = A + B; \quad A_1 u' + B_1 v' = i k (A - B) \quad (2,2)$$

$$\text{bei } x = nl: A_{n+1} u + B_{n+1} v = A_n u - B_n v; \quad A_{n+1} u' + B_{n+1} v' = -A_n u' + B_n v' \quad (2,3)$$

$$(n = 1, 2, \dots, N-1)$$

$$\text{bei } x = Nl: C + D = A_N u - B_N v; \quad i k (C - D) = -A_N u' + B_N v'. \quad (2,4)$$

Hierzu treten die Randbedingungen für $x = -a$, $x = Nl + b$ (Verschwinden von ψ ; [vgl. (2,1)]:

$$B = -A e^{-2ikb}; \quad C = -D e^{-2ika}. \quad (2,5)$$

Zur Lösung dieses Gleichungssystems verfahren wir, um zunächst die Funktion ψ durch die Zwischenkette hindurch direkt vom Molekül A zum Molekül B fortzusetzen, nach S. Flügge⁷⁾ folgendermaßen; wir setzen:

$$A_{n+1} = G A_n; \quad B_{n+1} = G B_n, \quad (n = 1, 2, \dots, N-1). \quad (2,6)$$

Einsetzen von (2,6) in (2,3) ergibt für A_n, B_n zwei homogene lineare Gleichungen; das zu fordernde Verschwinden ihrer Determinante liefert für G die beiden Werte

$$G_1 = g, \quad G_2 = \frac{1}{g}, \quad (2,7)$$

wobei

$$G = \frac{\mu + \nu}{\mu - \nu} \quad \text{mit} \quad \mu = \sqrt{\frac{u}{v}}, \quad \nu = \sqrt{\frac{u'}{v'}}. \quad (2,7')$$

Es läßt sich zeigen, daß man ohne Einschränkung der Allgemeinheit festsetzen kann, für μ, ν immer die Hauptwerte der Wurzeln zu nehmen, was wir daher tun wollen. Dann gehört

$$\text{zu } G_1: B_n = -\mu \nu A_n, \quad \text{zu } G_2: B_n = +\mu \nu A_n.$$

Wegen der Zweideutigkeit von G und wegen (2,7) ist (2,6) zu verallgemeinern:

$$A_{n+1} = g^n A_1^{(1)} + g^{-n} A_1^{(2)}; \quad B_{n+1} = \mu \nu (-g^n A_1^{(1)} + g^{-n} A_1^{(2)}). \quad (2,8)$$

Für $n = 0$ liefert dies $A_1^{(1)}, A_1^{(2)}$ ausgedrückt durch A_1, B_1 . Setzt man die so erhaltenen Ausdrücke für $A_1^{(1)}, A_1^{(2)}$ wieder in (2,8) ein, so erhält man für $n + 1 = N$:

$$\left. \begin{aligned} A_N &= \frac{1}{2} \left[A_1 (g^{N-1} + g^{-(N-1)}) - B_1 \frac{1}{\mu \nu} (g^{N-1} - g^{-(N-1)}) \right] \\ B_N &= \frac{1}{2} [-A_1 \mu \nu (g^{N-1} - g^{-(N-1)}) + B_1 (g^{N-1} + g^{-(N-1)})] \end{aligned} \right\} \quad (2,9)$$

Hiermit ist der Übergang vom ersten zum letzten Glied der Zwischenkette vollzogen. Die Anschlußbedingungen (2,2), (2,4) an den Enden der Zwischenkette liefern zusammen mit den Randbedingungen (2,5):

$$A_1 u + B_1 v = A(1 - e^{-2ikb}); \quad A_1 u' + B_1 v' = ikA(1 + e^{-2ikb}) \quad (2,10)$$

$$C(1 - e^{2ikb}) = A_N u - B_N v; \quad ikC(1 + e^{2ikb}) = -A_N u' + B_N v'. \quad (2,11)$$

Setzt man (2,9) in (2,11) ein, so erhält man unter Berücksichtigung der Bedeutung von μ, ν [vgl. (2,7')] die beiden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} C(1 - e^{2ikb}) &= A_1 \frac{u}{2} \left[\left(1 + \frac{\nu}{\mu}\right) g^{N-1} + \left(1 - \frac{\nu}{\mu}\right) g^{-(N-1)} \right] \\ &\quad - B_1 \frac{v}{2} \left[\left(1 + \frac{\mu}{\nu}\right) g^{N-1} - \left(1 - \frac{\mu}{\nu}\right) g^{-(N-1)} \right] \\ ikC(1 + e^{2ikb}) &= -A_1 \frac{u'}{2} \left[\left(1 + \frac{\mu}{\nu}\right) g^{N-1} + \left(1 - \frac{\mu}{\nu}\right) g^{-(N-1)} \right] \\ &\quad + B_1 \frac{v'}{2} \left[\left(1 + \frac{\nu}{\mu}\right) g^{N-1} + \left(1 - \frac{\nu}{\mu}\right) g^{-(N-1)} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (2,12)$$

(2,10), (2,12) sind vier homogene lineare Gleichungen für die verbleibenden vier Konstanten A, A_1, B_1, C , in denen noch die Wellenzahl k vorkommt. Das Verschwinden der Determinante dieses Gleichungssystems bestimmt die Eigenwerte von k . Nach elementarer etwas längerer Berechnung der Determinante erhält man für die Eigenwerte die transzendente Gleichung⁸⁾:

$$1 - p(\operatorname{tg} ka + \operatorname{tg} kb) \operatorname{Cotg} N\gamma + p^2 \operatorname{tg} ka \cdot \operatorname{tg} kb = 0^8), \quad (2,13)$$

wobei γ und p folgendermaßen definiert sind:

$$e^\gamma = g = \frac{\mu + \nu}{\mu - \nu}; \quad (2,13')$$

$$p = \frac{1}{k} \frac{u'}{u} \frac{\mu}{\nu}. \quad (2,13'')$$

Genau wie bei Flügge kann man nun zwei Vorzeichenfälle unterscheiden:

I. Fall: u'/u und v'/v haben gleiches Vorzeichen; dann ist

$$\frac{u'v'}{uv} > 0; \quad \frac{u'u}{v'v} = (\mu\nu)^2 = k^2 p^2 > 0. \quad (2,14)$$

Also ist nach der getroffenen Festsetzung über das Vorzeichen der Wurzeln (vgl. S. 394) entweder $\mu > 0, \nu > 0$ oder $\mu = +i|\mu|, \nu = +i|\nu|$; es ist dann nach (2,13') und (2,13'') g und p reell; und zwar ist für

$$0 < |\nu| \leq |\mu|: \quad g \geq 1, \gamma \geq 0;$$

und für

$$0 < |\mu| \leq |\nu|: \quad g \leq -1; \gamma = i\pi + \gamma_1.$$

II. Fall: u'/u und v'/v haben verschiedenes Vorzeichen; dann ist

$$\frac{u'v'}{uv} < 0; \quad \frac{u'u}{v'v} = (\mu\nu)^2 = k^2 p^2 < 0; \quad (2,15)$$

also entweder $\mu > 0, \nu = +i|\nu|$ oder $\mu = i|\mu|, \nu > 0$.

⁸⁾ Diese Gleichung erhält man zunächst nur für $ka = (m + \frac{1}{2})\pi$ und $kb = (m' + \frac{1}{2})\pi$. Eine nähere Diskussion zeigt indessen, daß die Sonderfälle $ka = (m + \frac{1}{2})\pi, kb = (m' + \frac{1}{2})\pi$ in dieser Gleichung enthalten sind ($m, m' = 0, 1, 2, \dots$).

Dann ist p rein imaginär, also $p = i P$, wo P reell, und nach (2,13') g komplex vom Absolutbetrag 1: $g = e^{i\varphi}$, $\gamma = i\varphi$; und zwar ist für

$$\mu > 0, \quad r = +i|r|: \quad \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{|r|}{\mu} > 0,$$

für

$$\mu = i|\mu|, \quad r > 0: \quad \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = -\frac{r}{|\mu|} < 0.$$

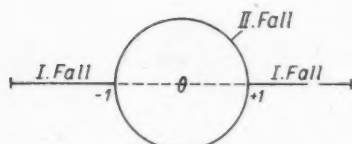


Abb. 2: Variabilitätsbereich von g in der komplexen g -Ebene

Abb. 2 zeigt die Variabilitätsbereiche von g in den beiden Fällen I, II.

Im Fall II schreiben wir (2,13) in der Form:

$$1 - P(\operatorname{tg} k a + \operatorname{tg} k b) \cotg N \varphi - P^2 \operatorname{tg} k a \operatorname{tg} k b = 0 \quad (2,16)$$

mit $P = \frac{1}{i} p$ (P reell). (2,16')

§ 3. Die Eigenwertbedingung für einen speziellen Potentialverlauf (Kastenpotential in der Zwischenkette)

Um die transzendenten Gleichungen (2,13) bzw. (2,16) diskutieren und lösen zu können, müssen die Funktionen $u(x)$, $v(x)$ bekannt sein. Um für diese einfache Funktionen zu erhalten, wurde der in Abb. 1 dargestellte „Kastenpotentialverlauf“ gewählt; dabei wurde, um die Zahl der zu variierenden Parameter möglichst zu beschränken und die Rechnung zu vereinfachen, die Tiefe der „Kästen“ für die End- und Zwischen-, „Moleküle“, wie in Abb. 1 dargestellt, gleich angenommen. Wir nennen die halbe Breite des zwei Kästen im Innern der Zwischenkette trennenden Potentialwalls $d/2 = \vartheta l$. (Wegen der Periodizitätsbedingung zwischen $x = 0$ und $x = Nl$ haben die beiden Potentialwälle an den Enden der Zwischenkette nur die halbe Breite wie die übrigen.) Dann lassen sich u und v leicht angeben.

Mit $\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 - k^2 = W_0 - k^2$ wird dann bis auf einen willkürlichen Faktor

$$u(x) = \begin{cases} D_1 e^{-(\vartheta l - x)\kappa} + D_2 e^{+(\vartheta l - x)\kappa} & \text{für } 0 \leq x \leq \vartheta l \\ \cos k \left(x - \frac{l}{2} \right) & \text{für } \vartheta l \leq x \leq (1 - \vartheta)l \\ D_1 e^{-[\vartheta l - (l - x)]\kappa} + D_2 e^{[\vartheta l - (l - x)]\kappa} & \text{für } (1 - \vartheta)l \leq x \leq l. \end{cases} \quad (3,1)$$

(Die Symmetrie von $u(x)$ ist dabei schon berücksichtigt.)

Die Stetigkeitsforderung für u und u' an den Stellen $x = \vartheta l$, $(1 - \vartheta)l$ bestimmt D_1, D_2 ; man erhält mit der Abkürzung $\bar{l} = l(\frac{1}{2} - \vartheta)$ (s. Abb. 3)

$$u(x) = \begin{cases} \cos k \bar{l} \operatorname{Coj} [(\vartheta l - x)\kappa] - \frac{k}{\kappa} \sin k \bar{l} \operatorname{Sin} [(\vartheta l - x)\kappa] \\ \cos k \left(x - \frac{l}{2} \right) \\ \cos k \bar{l} \operatorname{Coj} [(\vartheta - 1)l + x]\kappa - \frac{k}{\kappa} \sin k \bar{l} \operatorname{Sin} [(\vartheta - 1)l + x]\kappa \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{Inter-} \\ \text{valle} \\ \text{wie} \\ \text{in (3,1)} \end{matrix} \quad (3,2)$$

Entsprechende Ausdrücke ergeben sich für $v(x)$.

Die Berechnung von g und p würde auch hiermit noch auf sehr kompliziert gebaute Ausdrücke führen. Wir vereinfachen unser Modell deshalb weiter dahin, daß wir die Schwellen endlicher Höhe W_0 und Breite d durch unendlich hohe, unendlich schmale Schwellen ersetzen, derart, daß:

$$\lim_{d \rightarrow 0} \left(W_0 \frac{d}{2} \right) = \lim_{d \rightarrow 0} (W_0 - k^2) \frac{d}{2} = \lim_{d \rightarrow 0} \kappa^2 \frac{d}{2} = \lim_{\vartheta \rightarrow 0} (\kappa^2 \vartheta l) = \delta \quad (3,3)$$

einen endlichen Wert δ annimmt. Wir nennen dann die Größe $1/\delta$, welche die Dimension einer Länge hat, die „Durchlässigkeit“ der Schwelle.

Bei diesem Grenzübergang geht $\kappa \vartheta l \rightarrow 0$, $\bar{l} = l \left(\frac{1}{2} - \vartheta \right) \rightarrow \frac{l}{2}$. Man findet leicht⁹⁾, daß hierfür wird:

$$u(0) \equiv u = \cos \frac{\kappa l}{2};$$

$$u'(0) \equiv u' = k \sin \frac{\kappa l}{2} - \delta \cos \frac{\kappa l}{2},$$

und entsprechend

$$v(0) \equiv v = -\sin \frac{\kappa l}{2};$$

$$v'(0) \equiv v' = k \cos \frac{\kappa l}{2} + \delta \sin \frac{\kappa l}{2}.$$

Hieraus ergibt sich

$$\frac{u'}{u} = k \operatorname{tg} \frac{\kappa l}{2} - \delta; \quad \frac{v'}{v} = -\left(k \cotg \frac{\kappa l}{2} + \delta \right)$$

$$\frac{u}{v} = \mu^2 = -\cotg \frac{\kappa l}{2}; \quad \frac{u'}{v'} = \nu^2 = -\frac{\delta - k \operatorname{tg} \frac{\kappa l}{2}}{\delta \operatorname{tg} \frac{\kappa l}{2} + k}.$$

Für g und p erhält man nach einigen Umrechnungen¹⁰⁾:

$$g = \frac{\mu + \nu}{\mu - \nu} = \cos \kappa l + \left(\frac{\delta}{k} - p \right) \sin \kappa l, \quad (3,4)$$

$$p = -\left[\left(\frac{\delta}{k} \right)^2 + \frac{2}{k} \cotg \kappa l - 1 \right]^{\frac{1}{2}} = -q \quad (\text{Definition von } q), \quad (3,5)$$

$$P = -i p = -Q \quad (\text{Definition von } Q). \quad (3,6)$$

⁹⁾ Hierzu hat man nur nach (3,2) $u(0)$, $u'(0)$ (und entsprechend $v(0)$, $v'(0)$) zu bilden und dann den Grenzübergang $\vartheta \rightarrow 0$ zu vollziehen.

¹⁰⁾ Z. B. verläuft die Berechnung des Ausdrucks für p folgendermaßen: mit der Abkürzung $\alpha = \frac{\kappa l}{2}$ wird

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{k} \frac{u'}{u} \frac{\mu}{\nu} = \frac{1}{k} (k \operatorname{tg} \alpha - \delta) \left[\cotg \alpha \frac{\delta \operatorname{tg} \alpha + k}{\delta - k \operatorname{tg} \alpha} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{i k} [\cotg \alpha (k \operatorname{tg} \alpha - \delta) (\delta \operatorname{tg} \alpha + k)]^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{i k} [k^2 + k \delta (\operatorname{tg} \alpha - \cotg \alpha) - \delta^2]^{\frac{1}{2}} \\ &= -\left[\left(\frac{\delta}{k} \right)^2 + \frac{2}{k} \cotg 2\alpha - 1 \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

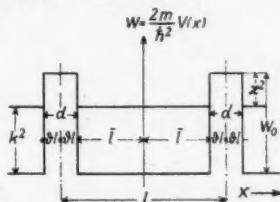


Abb. 3. Bezeichnungsschlüssel für Potentialkasten in der Zwischenkette

Wir schreiben nun die Eigenwertbedingungen (2,13, 16) in den beiden Fällen unter Verwendung der positiven Zahlen q bzw. Q ; ferner führen wir die dimensionslosen Variablen

$$\xi = kl; \quad ka = \lambda_a \xi, \quad \left(\lambda_a = \frac{a}{l}\right); \quad kb = \lambda_b \xi, \quad \left(\lambda_b = \frac{b}{l}\right); \quad D = \delta \cdot l \quad (3,7)$$

ein (statt D werden wir später auch die Zahl $\varepsilon = \frac{2}{\pi} D$ benutzen). (3,7')

Dann wird im I. Fall:

$$1 + q (\operatorname{tg} \lambda_a \xi + \operatorname{tg} \lambda_b \xi) \operatorname{Cotg} N\gamma + q^2 \operatorname{tg} \lambda_a \xi \cdot \operatorname{tg} \lambda_b \xi \equiv f(\xi) = 0 \quad (3,8)$$

mit

$$g = e^\gamma = \cos \xi + \left(\frac{D}{\xi} + q\right) \sin \xi \quad (3,8')$$

und

$$q^2 = \left(\frac{D}{\xi}\right)^2 + \frac{2D}{\xi} \operatorname{cotg} \xi - 1; \quad (3,8'')$$

im II. Fall:

$$1 + Q (\operatorname{tg} \lambda_a \xi + \operatorname{tg} \lambda_b \xi) \operatorname{cotg} N\varphi - Q^2 \operatorname{tg} \lambda_a \xi \cdot \operatorname{tg} \lambda_b \xi \equiv h(\xi) = 0 \quad (3,9)$$

mit

$$g = e^{i\varphi} = \cos \xi + \frac{D}{\xi} \sin \xi + iQ \sin \xi \quad (3,9')$$

und

$$Q^2 = 1 - \frac{2D}{\xi} \operatorname{cotg} \xi - \left(\frac{D}{\xi}\right)^2. \quad (3,9'')$$

Durch die Einführung der dimensionslosen Variablen ist die mathematische Diskussion der Eigenwertgleichung auf die Untersuchung der Abhängigkeit der Eigenwerte von den vier Parametern $\lambda_a, \lambda_b, D, N$ reduziert. — Man verifiziert leicht, daß man für völlig durchlässige Wände ($D = 0$) die Eigenwerte eines Kastens von der Gesamtlänge der Kette erhält, nämlich

$$\xi_m = \frac{m\pi}{N + \lambda_a + \lambda_b}, \quad \text{d. h. } k_m = \frac{m\pi}{Nl + a + b} \quad (m = 1, 2, \dots);$$

(Hierin sind auch gleich die Eigenwerte für $N = 0$ (keine Zwischenkette) enthalten, welche (3,8, 9) nicht liefert.) Ferner findet man im Falle völlig undurchlässiger Wände ($D = \infty$) die Eigenwerte der beiden einzelnen Endkästen:

$$\lambda_a \xi_m^{(a)} = m\pi, \quad \text{d. h. } k_m^{(a)} = \frac{m\pi}{a} \quad (m = 1, 2, \dots).$$

$$\lambda_b \xi_m^{(b)} = m\pi, \quad \text{d. h. } k_m^{(b)} = \frac{m\pi}{b}$$

(Daß in letzterem Falle nicht auch die Eigenwerte der Zwischenkästen erhalten werden, liegt daran, daß bei der Aufstellung der Eigenwertbedingung von der Fortsetzung der Eigenfunktionen der Endkästen in die Kette hinein ausgegangen, hier aber eine solche Fortsetzung wegen $D = \infty$ gar nicht möglich ist.)

§ 4. Gleiche Endmoleküle: $b = a$

In diesem Falle hat man in (3,7, 8) $\lambda_a = \lambda_b = \lambda$ zu setzen. Man hat dann noch 3 Parameter, λ, D, N , von denen die Nullstellen von $f(\xi)$ bzw. $h(\xi)$ abhängen. Die

Frage, wann Fall I bzw. II auftritt, läßt sich am besten durch Untersuchung der Abhängigkeit $q^2(\xi) = -Q^2(\xi)$ beantworten. Nach (3,8'', 9'') hat man den

I. Fall, wenn $q^2 > 0$; den II. Fall, wenn $Q^2 = -q^2 > 0$ ist.

Im oberen Teil der Abb. 4 ist q^2 in Abhängigkeit von ξ für

$D = 0,1 \frac{\pi}{2}$ aufgetragen. (Betreffs

der Wahl dieses Wertes s. den Schluß des § 4.) Wie man sieht,

wechseln Bereiche I, in denen Fall I vorliegt, mit Bereichen II,

in denen Fall II vorliegt, ab. Die Bereiche I, die rechts von den

Stellen $\xi = m\pi$ ($m = 0, 1, 2, \dots$)

liegen, werden mit wachsendem m

(„Bandnummer“) immer schmaler

und dies übrigens um so mehr,

je kleiner D , d. h. je größer die Durchlässigkeit der Schwellen ist.

Die Grenzen zwischen I und II werden bestimmt durch $q^2 = \pm \infty$

und $q^2 = 0$. Man hat also:

obere Bandgrenzen von II (von D unabhängig): $\xi_0 = m\pi$

untere Bandgrenzen von II (von D abhängig): $\xi_u = (m-1)\pi + \beta_m$

dabei bestimmt sich β_m , das zugleich die Breite des entsprechenden Bereichs I

angibt, aus der Bedingung $q^2 = 0$.

Speziell für große m geht β_m , wie man aus (3,8'') ableitet, über in

$$\beta_m \rightarrow \frac{D}{(m-1)\pi};$$

diese Grenzen der Bereiche II stimmen mit denen des bekannten de Kronigschen Modells¹¹⁾ der unendlich langen Kette überein, wie zu erwarten ist, da großes m kleine Wellenlänge bedeutet, und mit abnehmender Wellenlänge die Länge der Kette, sowie der Einfluß der Endkästen immer weniger ins Gewicht fallen wird.

Aus der Form der Eigenwertbedingung (3,8, 9) lassen sich noch einige allgemeine Schlüsse über die Eigenwerte und deren Änderung mit N ableiten.

Fall I (3,8): nur dort, wo $\operatorname{tg} \lambda \xi < 0$, d. h. für $(m + \frac{1}{2})\pi < \lambda \xi < (m + 1)\pi$, ($m = 0, 1, 2, \dots$) können Nullstellen von $f(\xi)$ liegen¹²⁾. Den allgemeinen Verlauf von $f(\xi)$ in einem solchen Intervall sowie im Beginn des folgenden, in dem $\operatorname{tg} \lambda \xi > 0$ ist, zeigt Abb. 5 für verschiedene Werte von N . Dabei ist so gerechnet, als ob im ganzen Intervall der Fall I vorläge (vgl. hierzu weiter unten bei der Behandlung des Zusammenhangs zwischen Fall I und II). An den unteren Grenzen dieser Intervalle wird das zweite Glied von der 1. Ordnung $-\infty$, das dritte von 2. Ord-

¹¹⁾ R. de Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London A, **180**, 499 (1931).

¹²⁾ Es ist nämlich im Fall I in (3,8) das 3. Glied von $f(\xi) \geq 0$, und der Faktor $\operatorname{ctg} N\gamma \geq 0$; in den ξ -Bereichen, in denen auch noch $\operatorname{tg} \lambda \xi > 0$ ist, ist also $f(\xi) \geq 1$. Hieraus folgt die Behauptung des Textes.

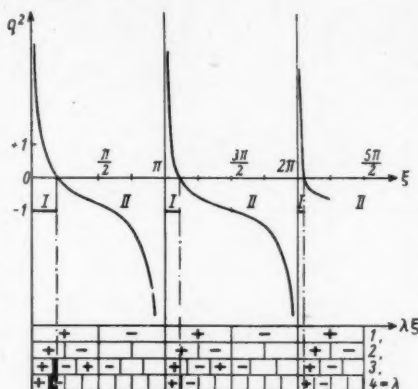


Abb. 4. Zur Diskussion der Eigenwertbedingung. (Erläuterung im Text, § 4)

nung $+\infty$; in der rechts davon gelegenen Umgebung ist also $f(\xi) \gg 1$. An den oberen Grenzen wird $\operatorname{tg} \lambda \xi = 0$; hier ist $f(\xi) = 1$. Die Pfeile in der Abbildung geben an, wie sich mit wachsendem N die Nullstellen $\xi_1 < \xi_2$ verschieben: ξ_1 nimmt mit N zu, ξ_2 ab. Für $N \rightarrow \infty$ fallen sie in die Doppelwurzel zusammen, die durch

$$f_{\infty}(\xi) = (1 + q \operatorname{tg} \lambda \xi)^2 = 0$$

gegeben ist.

Fall II (3,9): hier besteht für die Möglichkeit des Auftretens von Nullstellen keine Beschränkung für $\lambda \xi$. Für $\lambda \xi = (m + \frac{1}{2})\pi$ wird $h(\xi) = -\infty$, für $\lambda \xi = m\pi$ wird $h(\xi) = +1$; ($m = 0, 1, 2, \dots$). Den allgemeinen Verlauf für verschiedene N s. Abb. 6. Man sieht, daß hier alle Nullstellen mit wachsendem N abnehmen.

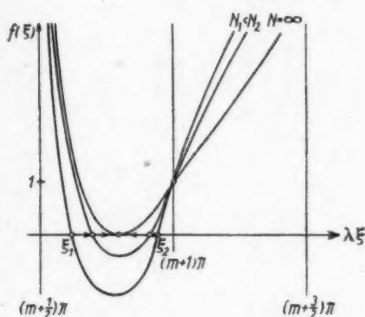


Abb. 5

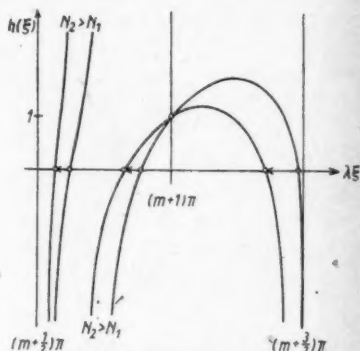


Abb. 6

Abb. 5 u. 6. Schematische Darstellung des Verlaufs der Funktionen $f(\xi)$ und $h(\xi)$ in der $\lambda \xi$ -Skala und der Verschiebung ihrer Nullstellen mit wachsender Kettenlänge N bei gleichen Endkästen

Der Zusammenhang zwischen Fall I und II: Die Abb. 5 und 6 sind so gezeichnet, als ob im ganzen Bereich nur der Fall I bzw. II vorläge. In Wirklichkeit wird Fall I nur für einen (linken)- und Fall II für den übrigen (rechten) Teil vorliegen (vgl. Abb. 4). Bei dem Wert von ξ , der die Bereiche I und II trennt, werden sich aber die Kurven der Abb. 5 und 6 stetig und mit stetiger Tangente anschließen, da $f(\xi)$ und $h(\xi)$ im komplexen dieselbe, im betrachteten Bereich analytische Funktion ist. Die Verschiebung der Nullstellen wird also durch die beiden Abbildungen richtig wiedergegeben.

Für die Lage der Nullstellen von $f(\xi)$ bzw. $h(\xi)$ ist der Wert von λ wesentlich; hingegen hängen die Grenzen zwischen den Bereichen I und II von λ nicht ab. In den Abbildungen 5 und 6 wird es also von dem Wert von λ abhängen, an welcher Stelle sich die Kurven aneinander anschließen. Man kann dies in der ξ -Skala so darstellen, wie dies im unteren Teil von Abbildung 4 geschehen ist. Hierbei bedeuten \pm bzw. diejenigen Bereiche, in denen $\operatorname{tg} \lambda \xi \geq 0$ ist. Die schmalen schwarzen Streifen geben für $\lambda = 1, 2, 3, 4$ diejenigen Bereiche an, in denen solche Nullstellen auftreten können, die zum Fall I gehören, und bei denen die kleinste Nullstelle, d. h. der tiefste Eigenwert mit wachsendem N zunimmt.

Man sieht, daß für $\lambda = 1, 2$ kein schraffierter Streifen vorhanden, also schon das erste zu ($m = 0$ gehörige) und breiteste Band I — und damit erst recht die folgenden — völlig von einem $+$ -Bereich, wo $\operatorname{tg} \lambda \xi > 0$, überdeckt ist; daher können hier, wie oben ausgeführt, keine Nullstellen von $f(\xi)$ liegen. Erst für $\lambda = 3$ bleibt nur bei dem ersten Band I noch ein schmales Intervall übrig, in dem zwei Eigenwerte liegen können. Für $\lambda = 4$ treten, wie die Rechnung zeigt, in dem schmalen Intervall $0,25 \frac{\pi}{2} < \xi < 0,35 \frac{\pi}{2}$ des ersten Bereiches I zwei Eigenwerte auf, von denen der tiefere mit wachsendem N zunimmt und der höhere abnimmt. Aber auch hier werden die höheren Bänder ($m = 1, 2, \dots$) völlig von den $+$ -Bereichen überdeckt, enthalten also keine Eigenwerte.

Man kann übrigens auch hier noch Eigenwerte erhalten, die mit N zunehmen, wenn man λ noch größere Werte erteilt, da dadurch die Breite der $+$ -Bereiche ($\frac{\pi}{2\lambda}$) verkleinert wird. Das bedeutet dann allerdings eine Herabsetzung der „relativen Kettenlänge“ $\frac{Nl}{a} = \frac{N}{\lambda}$.

In Abb. 4 war für $D = \delta l$ der Wert $0,1 \frac{\pi}{2}$ angenommen. Durch eine Vergrößerung von D (Abnahme der Durchlässigkeit) würden zwar die Bänder I breiter. Andererseits aber ist eine merkliche Abhängigkeit der Eigenwerte von N nur dann vorhanden, wenn der Faktor $\cotg N\gamma$ in (3,8) noch merklich von N abhängt¹³⁾. Das ist aber nur für nicht zu große Werte von D der Fall. Damit ist man auch in der Wahl von D beschränkt, wenn Eigenwerte auftreten sollen, deren Abhängigkeit von N auch für größere N noch merklich ist.

Wir hatten die Wahl von D und λ bei Abb. 4 schon so getroffen, daß einerseits ein tiefster Eigenwert auftritt, der mit N zunimmt, und daß andererseits diese Abhängigkeit sich praktisch bis zu einer relativ großen Zahl N bemerkbar macht.

§ 5. Numerische Lösung der Eigenwertbedingungen bei gleichen Endmolekülen ($b = a$) für einige Fälle

Die Untersuchungen des § 4 zeigen, welche Werte man D , λ etwa zu geben hat, um das soeben genannte besondere Verhalten des tiefsten Eigenwertes zu bekommen, und auf welche ξ -Bereiche man sich bei der Berechnung beschränken kann.

¹³⁾ $\cotg N\gamma$ ist für $N \geq 5$ mindestens auf 4 Dezimalen genau gleich 1; d. h. für $N > 5/\gamma$ hört die Abhängigkeit der Eigenwerte von N praktisch auf. Es ist dies für um so kleinere N der Fall, je größer γ , und da $g = e^{\gamma}$, auch je größer g ist. g nimmt aber nach (3,8') bei festem ξ mit wachsendem D zu.

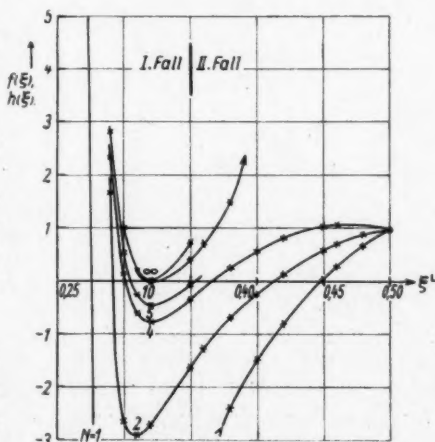


Abb. 7. Beispiel für den Verlauf von $f(\xi)$ und $h(\xi)$ in der ξ -Skala (ξ in Rechten) in einem Spezialfall bei gleichen Endkästen

Die Bestimmung der Nullstellen von $f(\xi)$, $h(\xi)$ wurde nach numerischer Berechnung dieser Funktionen graphisch vorgenommen, und zwar durchgängig für $\lambda = 4$ bei verschiedener Durchlässigkeit $\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{D}$ und für verschiedene N . Ein Beispiel hierzu zeigt Abb. 7 ($\varepsilon = 0,1$); ξ ist hier in Rechten gemessen, so daß $\xi^L = 1$ $\xi = \frac{\pi}{2}$ entspricht.

Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit der beiden tiefsten Eigenwerte von $\xi = kl \sim \sqrt{E}$ von der Zahl N der Kettenglieder für verschiedene ε -Werte. Die Kurven für $\varepsilon = 1$;

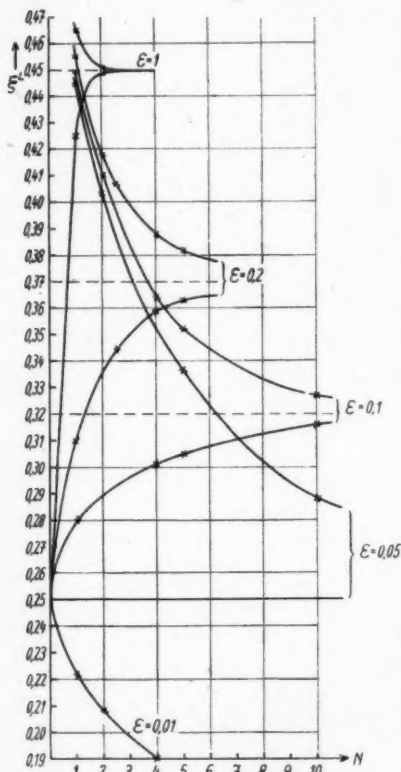


Abb. 8. Abhängigkeit der zwei tiefsten Eigenwerte von der Kettenlänge für verschiedene Durchlässigkeiten $\frac{1}{\varepsilon}$ der Schwellen in einem Spezialfall bei gleichen Endkästen

0,2; 0,1 zeigen qualitativ dasselbe Verhalten; der kleinste Eigenwert (Grundzustand) nimmt mit N zu, der nächst höhere ab; für $N \rightarrow \infty$ gehen beide gegen einen gemeinsamen Grenzwert, der mit abnehmendem ε abnimmt. Die Abhängigkeit von N reicht praktisch um so weiter, je kleiner ε (d. h. je größer die Durchlässigkeit) ist. Mit abnehmendem ε rückt die obere Grenze des ersten Bereiches I zu kleineren ξ ; für $\varepsilon = 0,05$ ist diese auf $\xi^L = 0,2505$, also $\lambda \xi^L$ auf 1,002 heruntergegangen. Bei $\lambda \xi^L = 1,000$ beginnt aber schon dasjenige Gebiet, in dem $\text{tg } \lambda \xi > 0$ ist. Von diesem Bereich I bleibt also nur noch ein sehr schmales Intervall zwischen 0,25 und 0,2505 übrig, in dem die entsprechende Kurve für den tiefsten Eigenwert in Abb. 8 nun fast wagerecht verläuft. Der Grund hierfür ist, daß hier $\text{tg } \lambda \xi$ außerordentlich groß und P sehr klein wird, so daß praktisch keine Abhängigkeit von N übrigbleibt. Man ist hier dem auf S. 395 in der Anmerkung erwähnten Sonderfall $ka = (m + \frac{1}{2})\pi$ ($m = 0$) außerordentlich nahe. Für noch kleinere ε kann im ersten Bereich I kein Eigenwert mehr auftreten. Die im Bereich II auftretenden Eigenwerte nehmen dann nach § 4 mit N alle ab; links unten in Abb. 8 ist noch der Anfang der Kurve für den tiefsten Eigenwert für $\varepsilon = 0,01$ zu sehen.

Bei der Kurve $\varepsilon = 0,1$, also $D = 0,1 \frac{\pi}{2}$ ist die Zunahme des tiefsten Eigenwertes, d. h. der „Anziehungseffekt“, wohl am stärksten ausgeprägt.

§ 6. Verschiedene Endmoleküle ($b \neq a$); Zusammenfassung der Ergebnisse

Jetzt gilt (3,8, 9) mit $\lambda_b \neq \lambda_a$. Wir verzichten auf eine allgemeine Diskussion der Lösungen dieser Gleichungen, die in ähnlicher, wenn auch komplizierterer Weise als im Fall $b = a$ vorgenommen werden kann, und beschränken uns auf die Wiedergabe der rechnerischen Resultate, die man im Falle $\lambda = 4$, $\varepsilon = 0,1$, in dem der genannte Effekt für $b = a$ am ausgeprägtesten hervortritt, für verschiedene Verhältnisse $\frac{\lambda_b}{\lambda_a} = \frac{b}{a} = \beta$ erhält.

Zunächst wurden die tiefsten Eigenwerte von ξ für verschiedene Werte von β^{14} durch numerische Lösung der Gleichungen (3,8, 9) berechnet. Aus den ξ_N ergibt sich dann die zugehörige Energie gemäß

$$E_N = \frac{\xi_N^2 \cdot h^2}{8\pi^2 m l^2}.$$

Demgegenüber ist die Energie E_a des tiefsten Zustandes eines Kastens der Breite a mit beiderseitig unendlich hohen Wänden:

$$E_a = \frac{h^2}{8\pi^2 m a^2}, \quad (6,1)$$

somit ist das Verhältnis

$$\frac{E_N}{E_a} = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{a}{l} \right)^2 \xi_N^2 = \frac{\lambda^2}{4} (\xi_N^{\perp})^2;$$

dieses ist nur von D (oder ε) und von λ abhängig. Für $\lambda = 4$ wird $\frac{E_N}{E_a} = 4 (\xi_N^{\perp})^2$.

In Abb. 9 ist die Größe

$$U_N = - \frac{E_{\infty} - E_N}{E_a},$$

die sich aus den ξ_N -Werten berechnet, für jene Parameterwerte in Abhängigkeit von N in % wiedergegeben¹⁵). Sie stellt — als Vielfaches von E_a — das „Potential“ U_N der „Kraft“ zwischen den Endmolekülen dar, wobei negative Werte Anziehung, positive Abstoßung bedeuten.

Man sieht, daß $\beta = 1$ (gleiche Endmoleküle) die stärkste und weitreichendste Anziehung ergibt; $\beta = \frac{3}{4}$ gibt noch Anziehung, aber eine schwächere und weniger weitreichende; $\beta = \frac{1}{2}$ ergibt schwache und $\beta = \frac{1}{4}$ starke Abstoßung. Dies ent-

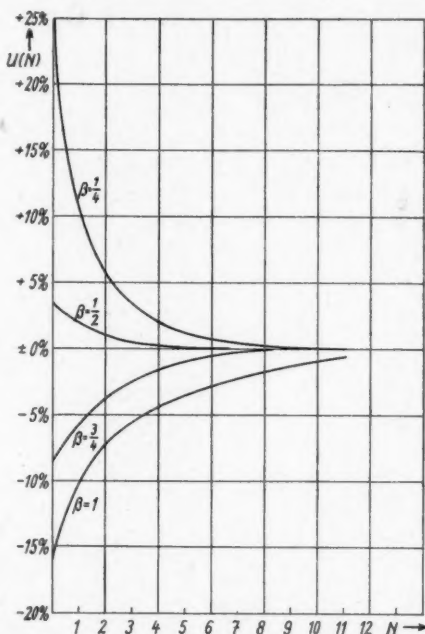


Abb. 9. „Potential“ der Kraft zwischen den Endmolekülen in Abhängigkeit von N für verschiedene Verhältnisse $\beta = \frac{b}{a}$

¹⁴) Wir wählen das Verhältnis < 1 , was keine Einschränkung der Allgemeinheit bedeutet. Für β wurde gewählt: $\beta = 1, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$.

¹⁵) Hierbei beträgt $\frac{E_{\infty}}{E_a}$ unabhängig von β 64%.

spricht den am Ende von § 1 vorweggenommenen Antworten auf die dort gestellten Fragen 1. und 2.

Man wird nicht erwarten können, daß das eindimensionale Modell mit Kastenpotentialen die tatsächlichen Verhältnisse quantitativ wiedergibt. Immerhin sei eine Abschätzung der Energien, welche dieses Modell liefert, vorgenommen. Wählen wir etwa $a = 40 \cdot 10^{-8}$ cm, was räumlich der Größenordnung von 10^4 Atomen in einem Endmolekül entsprechen würde, so wird nach (6,1) $E_a = 2,35 \cdot 10^{-2}$ eV = 542 cal/Mol, also von der Größenordnung der mittleren Energie der Temperaturbewegung zweier Freiheitsgrade bei gewöhnlicher Temperatur. Für $b = a$ würde danach z. B. eine Verkürzung der Zwischenkette von 10 auf 0 Glieder einem Energiegewinn von etwa $542 \cdot 0,15 = 81$ cal/Mol entsprechen. Die Länge der Zwischenkette (10 Glieder) wäre dabei 10^{-6} cm.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität, Theoretische Abteilung.

(Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1950.)

**Elektronenoptische Theorie
der Ablenkung eines ausgedehnten elektronenoptischen Bildes
mittels gekreuzter elektrischer Ablensysteme**

Von Joseph Himpan

(Mit 10 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

In der Arbeit wird die Theorie der Ablenkung eines ausgedehnten Bildes mittels gekreuzter elektrischer Ablensysteme einschließlich der dabei auftretenden Ablenk-Abbildungsfehler bis zur dritten Ordnung behandelt. Den Untersuchungen zugrunde gelegt sind zueinander rechtwinkelig stehende Ablensysteme (mit beliebig gestalteten Ablenkplatten), welche weder von gleicher Form bzw. Gestalt zu sein brauchen, sowie beliebig weit voneinander entfernt sein können. Die wegen endlicher Größe der Ablenkplatten der Systeme I und II in den Ablenkfeldern φ_1 und φ_2 vorhandenen Längs- und Querstrefelder sind in der Theorie ebenfalls mitberücksichtigt. Es wird lediglich vorausgesetzt, daß die zu einem ausgedehnten Bilde gehörenden Elektronenstrahlenbündel an einer Stelle (Eintrittsebene z_0) in die Ablenkfelder φ_1 und φ_2 eintreten sollen, wo letztere bereits vernachlässigbar klein sind, also praktisch noch keinen Einfluß auf eintretende Elektronenstrahlen ausüben, während aber die Bildebene z_b , in welcher die Wirkung der Ablenkfelder φ_1 und φ_2 auf das ausgedehnte Bild untersucht wird, an einem beliebigen Ort liegen kann, also auch an einer Stelle, wo die Größe der Ablenkfelder noch nicht vernachlässigt werden darf.

Nach einer kurzen Einleitung folgt die Behandlung der Idealablenkung und es wird darin gefunden, daß ein ausgedehntes Bild mittels gekreuzter elektrischer Ablensysteme unter gewissen Voraussetzungen völlig verzerrungs-, verdrehungs- und vergrößerungsfrei zweidimensional abgelenkt werden kann.

Lenkt man das Bild stärker aus, als es für Idealablenkung zulässig ist, dann treten zunächst Ablenk-Abbildungsfehler dritter Ordnung auf, die in veränderlicher Größe von Produktkombinationen dritter Ordnung (daher der Name) zwischen Bildpunktkoordinaten der unabgelenkten Strahlenbündel, Öffnung der Strahlenbündel und Größe der Idealablenkung des abgelenkten Bildes in der Bildebene, sowie in unveränderlicher Größe von der Art der gekreuzten Ablensysteme abhängen. Von den sechs vorhandenen Ablenk-Abbildungsfehlern haben drei den Charakter von Verzeichnungsfehlern und drei den Charakter von Fehlern, welche Fleckverzerrungen in der Bildebene verursachen. Die erste Gruppe setzt sich aus folgenden Ablenkfehlern zusammen:

1. Deformationsfreie Ablenk-Verzeichnung,
2. Monomorphe Ablenk-Verzeichnung,
3. Polymorphe Ablenk-Verzeichnung;

während sich die zweite Gruppe aus folgenden Ablenkfehlern zusammensetzt:

4. Monomorphe Ablenk-Aberration,
5. Polymorphe Ablenk-Aberration,
6. Kaustische Ablenk-Verformung.

Die einzelnen Ablenkbildfehler werden diskutiert und gezeigt, daß ihre Bestimmungsgleichungen immer eine einfache Form haben. Um die Ablenkfehler für beliebige Bildpunkte, Öffnungen und Ablenkgrößen in einfachster Weise berechnen zu können, brauchen bloß Fehlerkonstanten ermittelt zu werden, die auf Grund von wenigen Feldaufnahmen in kurzer Zeit bestimmbar sind.

Den gebrachten Abbildungen liegen stets die gleichen praktischen Annahmen zugrunde, so daß die Ablenk-Abbildungsfehler (in den Abbildungen übertrieben eingezeichnet) hinsichtlich ihrer in Erscheinung tretenden Größenordnung unmittelbar miteinander in den Abbildungen verglichen werden können.

1. Einleitung

Bei der Prüfung der Literatur, ob bisher eine erschöpfende Arbeit gleichen Inhalts wie die vorliegende (die bereits Ende 1942 fertiggestellt wurde und wegen der Kriegs- und Nachkriegsereignisse bis jetzt nicht veröffentlicht werden konnte) erschienen ist, konnte der Verfasser erst neulich in Paris feststellen, daß dies tatsächlich nicht der Fall ist und daß aber überdies inzwischen publizierte Berichtigungen hinsichtlich strittiger elektronenoptischer Fragen zwischen J. Picht¹⁾ einerseits und G. Wendt²⁾ und W. Glaser³⁾ andererseits stattgefunden haben. Daher unabhängig davon und lange vor Klärung der Meinungsverschiedenheiten zwischen den obengenannten Autoren hat der Verfasser in dieser Arbeit bei der Behandlung der Ablenk-Abbildungsfehler Ablenkung, Strahlneigung und Strahlabstand als klein von gleicher Größenordnung vorausgesetzt, was den Anschauungen von G. Wendt und W. Glaser in der oben zitierten Streitfrage entspricht. Die vorliegende Arbeit soll nunmehr gekürzt aber sonst unverändert zum Abdruck gebracht werden, wie sie bereits 1942 vorgelegen hat. Hierbei wurde zur Berechnung der Ablenk-Abbildungsfehler 3. Ordnung das vom Verfasser in seiner Dissertationsarbeit [vgl. hierzu Teil I von 4)] entwickelte Verfahren benützt, weil es ebenso einfach anzuwenden ist, wie andere Näherungsverfahren.

Die allgemeinen Voruntersuchungen, welche zur elektronenoptischen Diskussion der Ablenkung eines ausgedehnten Bildes mittels gekreuzter elektrischer Ablenkssysteme benötigt werden, haben wir bereits in einer früheren Arbeit⁴⁾ veröffentlicht. Doch ist diese Arbeit so abgefaßt, daß sie auch ohne Zuhilfenahme der „Allgemeinen Voruntersuchungen“ ohne weiteres verstanden werden kann. Es sei nochmals kurz bemerkt, daß die hier aufgestellte Theorie sowohl die bei elektrischen Ablenkkeldern auftretenden Längs- als auch Querstreufelder berücksichtigt und ihre Ergebnisse somit allgemeine Gültigkeit haben (Abb. 1). Wegen der Wich-

¹⁾ J. Picht, Ann. Physik **43**, 53 (1943).

²⁾ G. Wendt, Ann. Physik **1**, 83 (1947).

³⁾ W. Glaser, Ann. Physik **4**, 389 (1949).

⁴⁾ J. Picht u. J. Himpan, Ann. Physik **39**, 409 (1941).

⁵⁾ J. Himpan, Postarchiv, Juni 1942.

tigkeit dieser Untersuchungen nicht nur hinsichtlich der Vervollständigung der allgemeinen Theorie der Elektronenoptik, sondern auch für die Praxis wird auf das bereits Gesagte in der unter ⁵⁾ genannten Arbeit verwiesen.

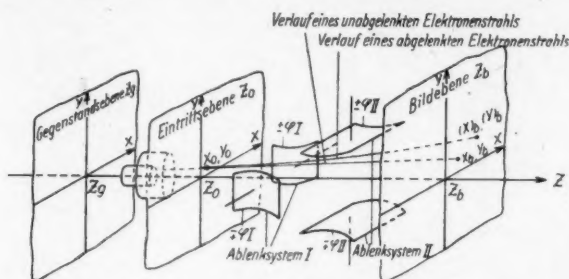


Abb. 1. Schema der zugrunde gelegten allgemeinen Verhältnisse für die behandelte Elektronenoptik

2. Die Idealablenkung

In der oben zitierten Arbeit des Verfassers sind die Formeln, durch welche die Idealablenkung definiert ist, abgeleitet [siehe dort die Gleichungen (21) und (22)]. Wir schreiben diese noch einmal an, berücksichtigen aber gleichzeitig, daß jetzt bis zu einer festen Koordinate z_b (der Lage der Bildebene) integriert werden soll. Die Koordinaten eines beliebigen abgelenkten Elektronenstrahls berechnen sich dann in der Bildebene zu:

$$(x_i)_b = x_0 + x'_0(z_b - z_0) + \frac{1}{4\Phi} \int_{z_0}^{z_b} dz_1 \int_{z_0}^{z_1} Q dz = x_b + X \quad (1)$$

$$(y_i)_b = y_0 + y'_0(z_b - z_0) + \frac{1}{4\Phi} \int_{z_0}^{z_b} dz_1 \int_{z_0}^{z_1} P dz = y_b + Y, \quad (2)$$

worin Q und P Größen proportional dem Verlauf der Feldstärken (bedingt durch die Ablenkkfelder φ_1 und φ_2) an den Stellen für $x = 0$ und $y = 0$ in Richtung der x - bzw. y -Achse und Φ ein den Ablenkkfeldern φ_1 und φ_2 überlagertes Beschleunigungsfeld (zwischen der Ebene z_0 und der Ebene z_b als konstant vorausgesetzt) darstellen.

Q und P sind durch die folgenden Gleichungen festgelegt:

$$Q(z) = 2 \left[\frac{\partial \varphi_1(x, y, z)}{\partial x} \right]_{x=0, y=0} = -2 (E_{x,1}(x, y, z))_{x=0, y=0} \quad (3)$$

$$P(z) = 2 \left[\frac{\partial \varphi_2(x, y, z)}{\partial y} \right]_{x=0, y=0} = -2 (E_{y,2}(x, y, z))_{x=0, y=0}. \quad (4)$$

Aus (1) und (2) ist zu ersehen, daß die Koordinaten x_b und y_b des unabgelenkten Strahls in der Bildebene um die Beträge $(x_A)_b$ und $(y_A)_b$ durch die Wirkung der Ablenkkfelder gewachsen sind. Die idealen Ablenkgrößen ergeben sich aus folgenden Beziehungen:

$$X = \frac{1}{4\Phi} \int_{z_0}^{z_b} dz_1 \int_{z_0}^{z_1} Q dz = -\frac{1}{4\Phi} \int_{z_0}^{z_b} (z - z_b) Q dz \equiv (x_A)_b \quad (5)$$

$$Y = \frac{1}{4\Phi} \int_{z_0}^{z_b} dz_1 \int_{z_0}^{z_1} P dz = -\frac{1}{4\Phi} \int_{z_0}^{z_b} (z - z_b) P dz \equiv (y_A)_b \quad (6)$$

Aus (5) und (6) ersieht man, daß die Ablenkgrößen X und Y streng proportional von den Ablenkefeldstärken Q und P und verkehrt proportional von der Beschleunigungsspannung Φ abhängen, jedoch unabhängig von den Koordinaten und Einfallswinkeln eines auf z_0 auftretenden unabgelenkten Elektronenstrahles sind und daher für alle — zu einem ausgedehnten Bilde gehörenden — Strahlen gleiche Werte entnehmen. Aus dieser Tatsache können wir die nachfolgende Aussage unmittelbar ableiten:

Bildet man einen ausgedehnten Gegenstand auf einer Bildebene elektronenoptisch ab und lenkt das projizierte Bild in dieser Ebene durch zwei davor befindliche gekreuzte elektrische Ablensysteme zweidimensional aus, so geschieht die Ablenkung völlig verzerrungs-, verdrehungs- und vergrößerungsfrei, sofern bei

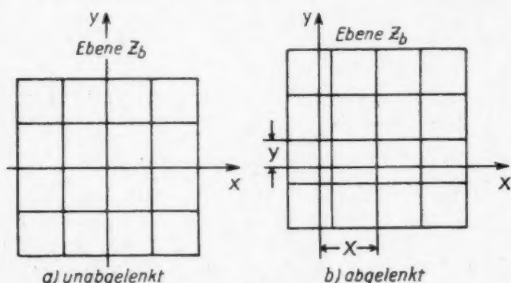


Abb. 2. Verhältnisse bei Idealablenkung. Ein z. B. auf die Ebene z_0 abgebildetes Koordinatennetz wird in dieser Ebene durch die gekreuzten Ablensysteme I und II völlig verzerrungs-, verdrehungs- und vergrößerungsfrei abgelenkt

Ferner hatten wir die Ablenkefelder φ_1 und φ_2 durch Potenzreihen dargestellt [siehe in den „Allgemeinen Untersuchungen“ Gleichung (12a)] und bei ihrer Benützung zwecks Herleitung der Idealablenkung Glieder dritter Ordnung nicht mehr berücksichtigt, d. h. wir nahmen an, daß:

$$\frac{1}{4\Phi} (Q^{*''} - Q'') y^2 x \ll 1; \quad \frac{1}{12\Phi} Q^{*''} x^3 \ll 1 \quad (10)$$

und

$$\frac{1}{4\Phi} (P^{*''} - P'') x^2 y \ll 1; \quad \frac{1}{12\Phi} P^{*''} y^3 \ll 1 \quad (11)$$

ist.

Es sei hier gleich noch erinnert, daß in (10) und (11) Q^* und P^* die Bedeutung haben:

$$Q^* = 2 \left[\frac{\partial \varphi_1(x, y, z)}{\partial x} \right]_{x=0, y=1} = -2 (E_{x,1}(x, y, z))_{x=0, y=1} \quad (12)$$

$$P^* = 2 \left[\frac{\partial \varphi_2(x, y, z)}{\partial y} \right]_{x=1, y=0} = -2 (E_{y,2}(x, y, z))_{x=1, y=0}, \quad (13)$$

also dieselbe, wie die bereits bei Gleichung (3) und (4) besprochene von Q und P , nur mit dem Unterschied, daß jetzt an den Stellen $x=0$, $y=1$ bzw. $x=1$, $y=0$ die beiden Ablenkefelder φ_1 und φ_2 partiell differenziert werden.

allen die Ablenkefelder durchsetzenden Strahlen die Bedingungen, welche zu den Gleichungen (1) und (2) führten, nicht verletzt werden (vgl. Abb. 2).

Diese Bedingungen waren:

$$ds \approx dz \quad (7)$$

d. h., daß die Neigung der Strahlen im ganzen Bereich der Ablenkefelder den folgenden Beziehungen genügt:

$$(x')^2 \ll 1 \quad (8)$$

$$(y')^2 \ll 1 \quad (9)$$

Die Beziehungen (7), (8), (9), (10) und (11) besagen, daß die Elektronenstrahlen beim Durchsetzen der Ablenkkfelder nur wenig Neigung gegen die z -Achse haben dürfen und dieser ständig benachbart bleiben müssen, d. h. sämtliche Bildstrahlen müssen Paraxialstrahlen sein. Diese Bedingung ist bereits aus der Gaußschen Dioptrik lichtoptischer Linsensysteme bekannt und dort zur Erzielung fehlerfreier Abbildung auch hinreichend.

Wir mußten aber ferner bei der Ableitung von (1) und (2) noch annehmen, daß an jeder Stelle der z -Achse im Bereich der beiden Ablenkkfelder ständig

$$\frac{Qx}{2\Phi} \ll 1 \quad (14)$$

$$\frac{Py}{2\Phi} \ll 1 \quad (15)$$

erfüllt sein muß. Die beiden letzten genannten Ungleichungen bedeuten physikalisch, daß an den Stellen, wo die Ablenkkfeldstärken Q und P groß sind, die Strahlkoordinaten x und y kleine Größen bleiben müssen, während letztere in Gebieten, wo die Ablenkkfeldstärken klein werden, bereits entsprechend größere Werte annehmen dürfen.

Zur Erzielung von Idealablenkung eines ausgedehnten Bildes mittels gekreuzter elektrischer Ablenkensysteme genügen demnach nicht allein die aus der Gaußschen Dioptrik bekannte Bedingung (Paraxialstrahlbedingung), sondern es tritt hier noch eine weitere — unter (14) und (15) genannte — fundamentale Bedingung hinzu. Man erhält also dann und nur dann fehlerfreie Ablenkung eines ausgedehnten Bildes, wenn gleichzeitig für jeden Bildstrahl die Paraxialstrahlbedingung und die Bedingungen (14) und (15) dabei erfüllt bleiben.

Auf Grund des oben Gesagten kann man Idealablenkung grundsätzlich auf zwei Wegen erreichen (wenn dabei gleichzeitig die Paraxialstrahlbedingung als erfüllt angesehen wird):

1. Durch den trivialen Fall der Benützung kleiner Ablenkkfeldstärken. Dann kann jedoch mit relativ langen Ablenkplatten gearbeitet werden, wodurch die erzielbare Ablenkempfindlichkeit günstig beeinflusbar wird.

2. Durch Benützung großer Ablenkkfeldstärken. Dann ist es aber nötig, die Ablenkplatten kurz zu machen, besonders wegen der Aussagen der durch (14) und (15) angegebenen Ungleichungen.

3. Die Ablenk-Bildfehler 3. Ordnung

a) Allgemeines

In den allgemeinen Voruntersuchungen haben wir die Ablenkung bis 2. Ordnung bezüglich der Neigungen und Koordinaten der unabgelenkten Strahlen in der Bildebene z_b berechnet und hierfür für die Ablenkung in der x -Richtung erhalten:

$$\begin{aligned} x = x_b + X + \alpha_1 + x_b \alpha_2 + y_b \alpha_3 + x_b^2 \alpha_4 + y_b^2 \alpha_5 + x_b y_b \alpha_6 \\ + x'_b \alpha_7 + y'_b \alpha_8 + x_b'^2 \alpha_9 + y_b'^2 \alpha_{10} + x'_b y'_b \alpha_{11} + x_b x'_b \alpha_{12} \\ + x_b y'_b \alpha_{13} + y_b x'_b \alpha_{14} + y_b y'_b \alpha_{15} \end{aligned} \quad (16)$$

und für die Ablenkung in der y -Richtung:

$$\begin{aligned} y = y_b + Y + \beta_1 + y_b \beta_2 + x_b \beta_3 + y_b^2 \beta_4 + \frac{1}{2} x_b^2 \alpha_4 + 2 x_b y_b \alpha_5 \\ + y'_b \beta_7 + x'_b \alpha_8 + y_b'^2 \beta_9 + \frac{1}{2} x_b'^2 \alpha_{11} + 2 x'_b y'_b \alpha_{10} + y_b y'_b \beta_{12} \\ + y_b x'_b \alpha_{13} + x_b y'_b \beta_{14} + x_b x'_b \alpha_{15}. \end{aligned} \quad (17)$$

Vergleicht man die letzten Gleichungen mit (1) und (2), so ergibt sich, daß jetzt eine Reihe von zusätzlichen Gliedern bei der Berechnung der Lage des Auftreffpunktes eines Elektronenstrahles auf die Bildebene z_b mitzuberechnenden sind. Es ist klar, daß diese gegenüber der Idealablenkung neu hinzukommenden Glieder nichts anderes als Fehlerglieder darstellen. Über deren Bedeutung und Sinn soll daher im folgenden näher eingegangen werden.

Zunächst ist zu bemerken, daß die in (16) und (17) auftretenden $\dots \alpha_i \dots, \dots \beta_i \dots$ selbst von der Größe der vorgenommenen Ablenkung abhängen und somit (bei veränderlicher Ablenkung) Variable sind. Um die Abhängigkeit der Fehlerkoeffizienten von der Größe der Ablenkung besser übersehen zu können, wurden ebenfalls in den Voruntersuchungen bereits entsprechende Umformungen durchgeführt [vgl. dort die Gleichungen (58a)...(58o) und Gleichungen (59a)...(59h)]. Führt man diese umgeformten $\dots \alpha_i \dots$ und $\dots \beta_i \dots$ in (16) und (17) ein, multipliziert aus und beachtet dabei, daß für die „erste Fehlerberechnung“ von den entstehenden Produktkombinationen nur die unterster Ordnung (3. Ordnung) genommen werden dürfen, so erhält jetzt (16) und (17) die Form:

$$\begin{aligned} x = & x_b + X + X Y^2 a_{1,1} + X^3 a_{1,2} + x_b X^3 a_{2,1} + x_b Y^2 a_{2,2} \\ & + y_b X Y a_{3,1} + x_b^2 X a_{4,1} + y_b^2 X a_{5,1} + x_b y_b Y a_{6,1} + x_b^3 X^2 a_{7,1} \\ & + x_b^2 Y^2 a_{7,2} + y_b' X Y a_{8,1} + x_b'^2 X a_{9,1} + y_b'^2 X a_{10,1} \\ & + x_b' y_b' Y a_{11,1} + x_b x_b' X a_{12,1} + x_b x_b' y_b' Y a_{13,1} + y_b x_b' Y a_{14,1} \\ & + y_b y_b' X a_{15,1} \end{aligned} \quad (16a)$$

bzw.

$$\begin{aligned} y = & y_b + Y + X^2 Y b_{1,1} + Y^3 b_{1,2} + y_b Y^2 b_{2,1} + y_b X^2 b_{2,2} \\ & + x_b X Y b_{3,1} + y_b^2 Y b_{4,1} + \frac{1}{2} x_b^2 Y a_{6,1} + 2 x_b y_b X a_{5,1} \\ & + y_b' Y^2 b_{7,1} + y_b' X^2 b_{7,2} + x_b' X Y a_{8,1} + y_b'^2 Y b_{9,1} \\ & + \frac{1}{2} x_b'^2 Y a_{11,1} + 2 x_b' y_b' X a_{10,1} + y_b y_b' Y b_{13,1} + y_b x_b' X a_{15,1} \\ & + x_b y_b' X b_{14,1} + x_b x_b' Y a_{13,1}. \end{aligned} \quad (17a)$$

Die in (16a) und (17a) auftretenden Fehlerkonstanten $a_{i,k}$, $b_{i,k}$ sind ebenfalls in den „Allgemeinen Untersuchungen“ [vgl. dort die Gleichungen (60) bis (82)] bereits ermittelt worden.

b) Vorbereitende Betrachtungen für eine Interpretation der Ablenk-Bildfehler 3. Ordnung

Da unsere Theorie den allgemeinen Fall der Ablenkung eines ausgedehnten Bildes durch gekreuzte elektrische Ablenkssysteme behandelt, muß der späteren Fehlerdiskussion z. B. auch ein im unabgelenkten Zustande schief einfallendes Elektronenstrahlenbündel zugrunde gelegt werden (vgl. Bild 3). Aus dem letzten Bilde ist leicht zu entnehmen, daß den Strahlenneigungen x_b' und y_b' die Gleichungen entsprechen:

$$x_b' = \frac{r \cos \varphi - x_b}{z_0 - z_b} \quad (18)$$

$$y_b' = \frac{r \sin \varphi - y_b}{z_0 - z_b} \quad (19)$$

Wie zu sehen, handelt es sich hierbei um ein allgemeines Strahlenbündel, das — voraussetzungsgemäß — an der Stelle z_0 einen kreisförmigen Querschnitt besitzt und sich (bei Nicht- oder Idealablenkung) in der Ebene z_b zu einem mathematischen Punkt vereinigt.

Die Beziehungen (18) und (19) wollen wir nun in (16a) einführen und erhalten dann nach einfacher Rechnung unter gleichzeitiger zweckentsprechender Zusammenfassung:

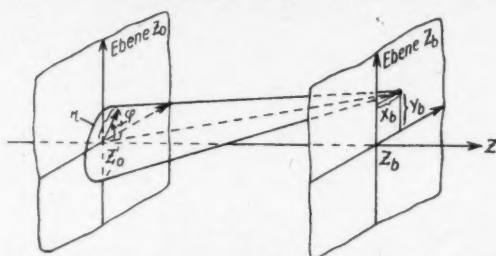


Abb. 3. Bildliche Darstellung eines im unabgelenkten Zustande schief einfallenden Elektronenstrahlenbündels

$$\begin{aligned}
 x = & x_b + X + (X Y^2 a_{1,1} + X^3 a_{1,2}) + x_b X^2 \left(a_{2,1} - \frac{a_{7,1}}{z_0 - z_b} \right) \\
 & + x_b Y^2 \left(a_{2,2} - \frac{a_{7,2}}{z_0 - z_b} \right) + y_b X Y \left(a_{3,1} - \frac{a_{8,1}}{z_0 - z_b} \right) \\
 & + x_b^2 X \left(a_{4,1} - \frac{a_{12,1}}{z_0 - z_b} + \frac{a_{9,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) + y_b^2 X \left(a_{5,1} - \frac{a_{15,1}}{z_0 - z_b} + \frac{a_{10,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) \\
 & + x_b y_b Y \left(a_{6,1} - \frac{a_{13,1} + a_{14,1}}{z_0 - z_b} + \frac{a_{11,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) + \frac{r \cos \varphi}{z_0 - z_b} (X^2 a_{7,1} + Y^2 a_{7,2}) \\
 & + \frac{r \sin \varphi}{z_0 - z_b} X Y a_{8,1} + \frac{r^2 X}{(z_0 - z_b)^2} \left(\frac{a_{9,1} + a_{10,1}}{2} + \frac{a_{9,1} - a_{10,1}}{2} \cos 2\varphi \right) \\
 & + \frac{a_{11,1}}{2(z_0 - z_b)^2} Y r^2 \sin 2\varphi + \frac{x_b X r \cos \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{12,1} - \frac{2 a_{9,1}}{z_0 - z_b} \right) \\
 & + \frac{x_b Y r \sin \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{13,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{y_b Y r \cos \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{14,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \right) \\
 & + \frac{y_b X r \sin \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{15,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b} \right), \quad (16b)
 \end{aligned}$$

desgleichen läßt sich Gleichung (17a) durch Einführen von (18) und (19) in die Form bringen:

$$\begin{aligned}
 y = & y_b + Y + (X^2 Y b_{1,1} + Y^3 b_{1,2}) + y_b Y^2 \left(b_{2,1} - \frac{b_{7,1}}{z_0 - z_b} \right) \\
 & + y_b X^2 \left(b_{2,2} - \frac{b_{7,2}}{z_0 - z_b} \right) + x_b X Y \left(b_{3,1} - \frac{a_{8,1}}{z_0 - z_b} \right) \\
 & + y_b^2 Y \left(b_{4,1} - \frac{b_{12,1}}{z_0 - z_b} + \frac{b_{9,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) + x_b^2 Y \left(\frac{a_{9,1}}{2} - \frac{a_{13,1}}{z_0 - z_b} + \frac{a_{11,1}}{2(z_0 - z_b)^2} \right) \\
 & + x_b y_b X \left(2 a_{5,1} - \frac{a_{15,1} + b_{14,1}}{z_0 - z_b} + \frac{2 a_{10,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) + \frac{r \sin \varphi}{z_0 - z_b} (Y^2 b_{7,1} + X^2 b_{7,2}) \\
 & + \frac{r \cos \varphi}{z_0 - z_b} X Y a_{8,1} + \frac{r^2 Y}{2(z_0 - z_b)^2} \left(\frac{a_{11,1} + 2 b_{9,1}}{2} + \frac{2 b_{9,1} - a_{11,1}}{2} \cos 2\varphi \right) \\
 & + \frac{a_{10,1}}{(z_0 - z_b)^2} X r^2 \sin 2\varphi + \frac{y_b Y r \sin \varphi}{z_0 - z_b} \left(b_{12,1} - \frac{2 b_{9,1}}{z_0 - z_b} \right) \\
 & + \frac{y_b X r \cos \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{15,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{x_b X r \sin \varphi}{z_0 - z_b} \left(b_{14,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b} \right) \\
 & + \frac{x_b Y r \cos \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{13,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \right). \quad (17b)
 \end{aligned}$$

Aus den zuletzt gemachten Umformungen ist zu ersehen, daß die Glieder, die in Gleichung (16b) und (17b) die Verzerrungen gegenüber der Idealablenkung darstellen, durchwegs aus Produktkombinationen dritter Ordnung zwischen den Ablenkgrößen (X, Y), den Bildpunktkoordinaten (x_b, y_b) und dem Öffnungsradius (r) des kegeligen Elektronenstrahlenbündels in der Eintrittsebene z_0 gebildet werden. Diese Produktkombinationen sind außerdem noch mit konstanten Größen (die $a_{i,k}, b_{i,k}$ sind bekanntlich konstante, auch $z_0 - z_b$ ist für ein fest vorgegebenes System konstant, ebenfalls der Winkel φ , wenn wir augenblicklich nur einen einzelnen Elektronenstrahl betrachten) multipliziert. Zur Charakterisierung der Ablenkbildfehler brauchen jedoch diese konstanten Faktoren nicht mitberücksichtigt zu werden. Die Ablenk-Abbildungsfehler, welche bei Ablenkung von Elektronenstrahlenbündeln mittels gekreuzter elektrischer Ablensysteme bei allmählicher Überschreitung der Idealablenkungsbedingungen zuerst auftreten, hängen demnach in ihrer untersten Größenordnung in dritter Ordnung von Produktkombinationen zwischen Ablenkgrößen, Bildpunktkoordinaten der unabgelenkten Strahlen und Öffnung der Elektronenstrahlenbündeln ab. Die diese Fehlabweichungen kennzeichnenden Glieder sind nun zweckmäßigerweise in einzelne charakteristische Gruppen zusammenzufassen, die dann die Bestimmungsgleichungen für die Ablenk-Abbildungsfehler darstellen.

c) Deformationsfreie Ablenk-Verzeichnung

Damit bezeichnen wir jenen Ablenkfehler, der weder von der Öffnung eines Strahlenbündels, noch von den Bildpunktkoordinaten des unabgelenkten Bildes, sondern nur von den Ablenkgrößen abhängt. Seine Bestimmungsgleichungen sind nach (16b) und (17b) gegeben durch:

$$\Delta x_1 = X Y^2 a_{1,1} + X^3 a_{1,2} \quad (20)$$

$$\Delta y_1 = X^2 Y b_{1,1} + Y^3 b_{1,2}. \quad (21)$$

Die „deformationsfreie Ablenk-Verzeichnung“ bewirkt keinerlei Verzerrungen eines abgelenkten Bildes (vgl. Abb. 4). Es treten lediglich durch sie zusätzliche

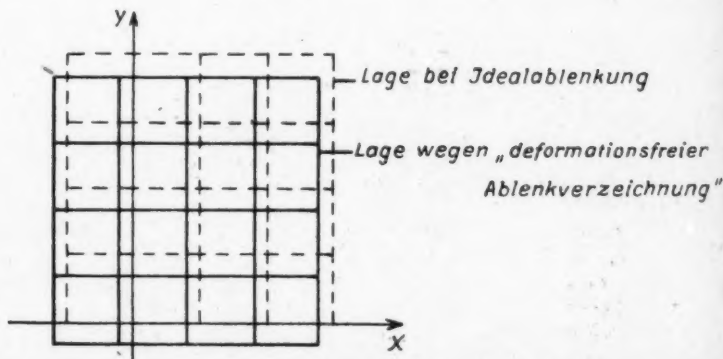


Abb. 4. Die Wirkung der „deformationsfreien Ablenkverzeichnung“ an einem abgelenkten Koordinatennetz

Ablenkungen für sämtliche Bildpunkte eines abgelenkten Bildes zur erstrebten Idealablenkung hinzu. Aus (20) entnimmt man, daß die Fehlableitung in der x -Richtung (Δx_1) bei zweidimensionaler Ablenkung nicht nur von der Ablenkgröße X abhängt, sondern gleichzeitig außerdem von der Ablenkgröße Y . Nach Gleichung (21) gilt das entsprechend Inverse auch für die Fehlableitung in der y -Richtung (Δy_1).

d) Monomorphe Ablenk-Verzeichnung

Diese Bezeichnung geben wir jenem Ablenkbildfehler dritter Ordnung, der in zweiter Ordnung von der Ablenkung und in erster Ordnung von dem Bildpunktkoordinaten des unabgelenkten Bildes abhängt. Seine Bestimmungsgleichungen lauten nach (16b) und (17b):

$$\Delta x_1 = x_b X^2 \left(a_{2,1} - \frac{a_{7,1}}{z_0 - z_b} \right) + x_b Y^2 \left(a_{2,2} - \frac{a_{7,2}}{z_0 - z_b} \right) + y_b X Y \left(a_{3,1} - \frac{a_{8,1}}{z_0 - z_b} \right) \quad (22)$$

$$\Delta y_1 = y_b Y^2 \left(b_{2,1} - \frac{b_{7,1}}{z_0 - z_b} \right) + y_b X^2 \left(b_{2,2} - \frac{b_{7,2}}{z_0 - z_b} \right) + x_b X Y \left(b_{3,1} - \frac{b_{8,1}}{z_0 - z_b} \right) \quad (23)$$

bzw. in verkürzter Schreibweise, wenn wir die in (22) und (23) auftretenden konstanten Glieder (welche sich aus Systemkonstanten zusammensetzen) zu „reduzierten Systemkonstanten“ zusammenfassen:

$$\Delta x_1 = x_b X^2 m_{2,1} + x_b Y^2 m_{2,2} + y_b X Y m_{3,1} \quad (22a)$$

$$\Delta y_1 = y_b Y^2 n_{2,1} + y_b X^2 n_{2,2} + x_b X Y n_{3,1} \quad (23a)$$

Betrachtet man die momentanen Verhältnisse bei einer beliebigen Auslenkung, dann zeigen die Gleichungen (22a) und (23a), daß die „monomorphe Ablenk-Verzeichnung“ linear mit dem Bildpunktkoordinaten über das ausgedehnte Bild zunimmt (vgl. Abb. 5). Wegen der quadratischen Abhängigkeit dieses Fehlers von den Ablenkgrößen X und Y nimmt dessen Größe rasch mit steigender Ablenkung zu.

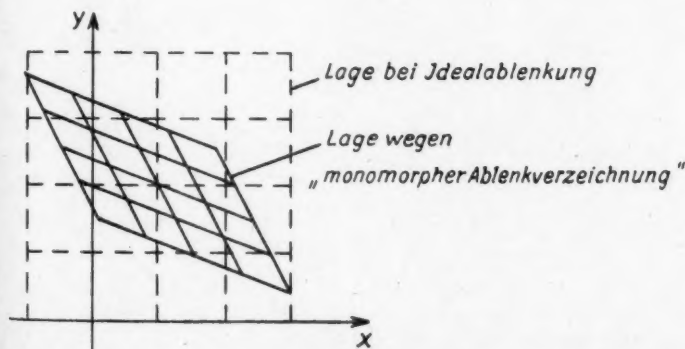


Abb. 5. Die Wirkung der „monomorphen Ablenkverzeichnung“ an einem abgelenkten Koordinatennetz

e) Polymorphe Ablenk-Verzeichnung

Diese Bezeichnung geben wir jenem Ablenkbildfehler, der in erster Ordnung von der Ablenkung und in zweiter Ordnung von den Bildpunktkoordinaten abhängt. Nach Gleichung (16b) und (17b) sind seine Fehlergleichungen dargestellt durch:

$$\Delta x_s = x_b^2 X \left(a_{4,1} - \frac{a_{12,1}}{z_0 - z_b} + \frac{a_{9,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) + y_b^2 X \left(a_{5,1} - \frac{a_{15,1}}{z_0 - z_b} + \frac{a_{10,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) + x_b y_b Y \left(a_{6,1} - \frac{a_{13,1} + a_{14,1}}{z_0 - z_b} + \frac{a_{11,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) \quad (24)$$

$$\Delta y_s = y_b^2 Y \left(b_{4,1} - \frac{b_{12,1}}{z_0 - z_b} + \frac{b_{9,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) + x_b^2 Y \left(\frac{a_{6,1}}{2} - \frac{a_{13,1}}{z_0 - z_b} + \frac{a_{11,1}}{2(z_0 - z_b)^2} \right) + x_b y_b X \left(2 a_{5,1} - \frac{a_{15,1} + b_{14,1}}{z_0 - z_b} + \frac{2 a_{10,1}}{(z_0 - z_b)^2} \right) \quad (25)$$

bzw. in verkürzter Schreibweise, wenn wir die in (24) und (25) auftretenden konstanten Glieder wieder zu „reduzierten Systemkonstanten“ zusammenfassen:

$$\Delta x_s = x_b^2 X m_{3,1} + y_b^2 X m_{3,2} + x_b y_b Y m_{3,3} \quad (24a)$$

$$\Delta y_s = y_b^2 Y n_{3,1} + x_b^2 Y n_{3,2} + x_b y_b X n_{3,3}. \quad (25a)$$

Betrachten wir die Verhältnisse bei einer beliebigen Ablenkungsphase, dann zeigen die Gleichungen (24a) und (25a), daß die polymorphe Ablenkverzeichnung in quadratischer Potenz von den unabgelenkten Bildpunktkoordinaten abhängt. Von der Größe der Ablenkung hängt dieser Fehler nur linear ab (vgl. Abb. 6). Er nimmt daher am wenigsten von den bisher behandelten Ablenk-Abbildungsfehlern mit größer werdender Ablenkung zu.

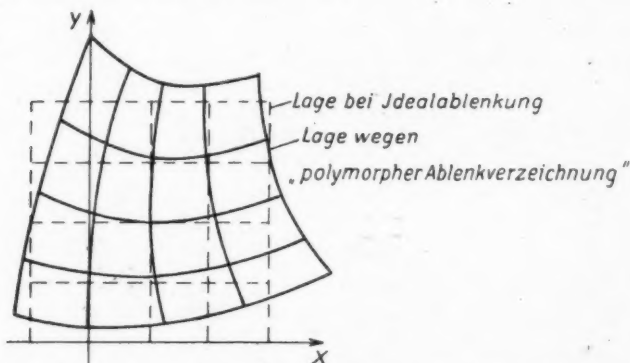


Abb. 6. Die Wirkung der „polymorphen Ablenkverzeichnung“ an einem abgelenkten Koordinatennetz

Bezüglich der Eigenheiten der „polymorphen Ablenk-Verzeichnung“ ist noch zu sagen, ohne daß wir auf den Beweis näher eingehen wollen, daß z. B. im allgemeinen bei zweidimensionalen Ablenkung einer Geraden diese in jedem Falle zu einer gekrümmten Linie (Kurve zweiter Ordnung) verzerrt wird, deren einzelne Linienstückchen verschiedene Krümmung besitzen und gegen ihre ursprüngliche

Länge verschieden gedehnt oder gekürzt werden. Schon dieses einfache Beispiel zeigt, daß wir es hier nicht mit so einfachen Verzerrungen wie früher, sondern mit einer komplizierteren Verzerrung zu tun haben.

f) Monomorphe Ablenk-Aberration

Wir kommen nun zu jenen Ablenkfehlern, die Fleckverzerrungen verursachen, d. h. daß bei Nicht- oder Idealablenkung ein sich in der Bildebene z_b zu einem mathematischen Punkt vereinigt konvergentes Elektronenstrahlenbündel (vgl. Abb. 7) in dieser Ebene nicht mehr punktförmig bleibt, sondern deformiert wird.

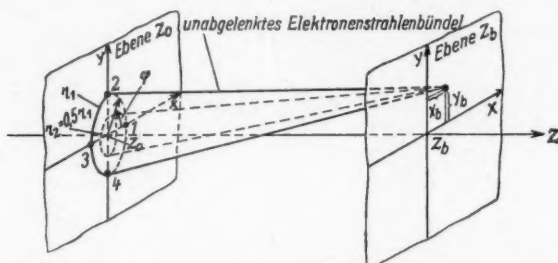


Abb. 7. Schema der praktischen Annahmen zur Ermittlung des Charakters der Ablenkfehler mit Fleckverzerrungen

Als ersten von dieser Fehlergruppe behandeln wir denjenigen, dessen Fehlergleichungen linear von der Öffnung eines Elektronenstrahlenbündels und quadratisch von den Ablenkgrößen abhängen. Die Bestimmungsgleichungen für diesen Fehler, den wir mit „monomorphe Ablenk-Aberration“ bezeichnen wollen, lauten nach Gleichung (16b) und (17b):

$$\Delta x_4 = \frac{r \cos \varphi}{z_0 - z_b} (X^2 a_{7,1} + Y^2 a_{7,2}) + \frac{r \sin \varphi}{z_0 - z_b} X Y a_{8,1} \quad (26)$$

$$\Delta y_4 = \frac{r \sin \varphi}{z_0 - z_b} (Y^2 b_{7,1} + X^2 b_{7,2}) + \frac{r \cos \varphi}{z_0 - z_b} X Y a_{8,1}. \quad (27)$$

Zunächst zeigen die Gleichungen (26) und (27), daß durch „monomorphe Ablenk-Aberration“ für den Wert $r = 0$, also für den Mittelstrahl eines kegeligen Elektronenstrahlenbündels, $\Delta x_4 = \Delta y_4 = 0$ wird, was besagt, daß dieser Strahl auf den Idealbildpunkt gelangt und demnach unverzerrt bleibt. Für $r \neq 0$ ergeben sich Aberrationskurven um den Idealbildpunkt, was gleichbedeutend mit der Entstehung von Fleckverzerrungen ist. Es interessiert, welche Aberrationskurven dies vom mathematischen Gesichtspunkt aus sind.

Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir zunächst (26) und (27) der Übersichtlichkeit halber einfacher anschreiben, indem wir folgende abgekürzte Schreibweise einführen:

$$a = \frac{r}{z_0 - z_b} (X^2 a_{7,1} + Y^2 a_{7,2}) \quad (28)$$

$$b = \frac{r}{z_0 - z_b} X Y a_{8,1} \quad (29)$$

$$c = \frac{r}{z_0 - z_b} (Y^2 b_{7,1} + X^2 b_{7,2}), \quad (30)$$

dadurch werden die Fehlergleichungen der „monomorphen Ablenk-Aberration“ in die einfache Form gebracht:

$$\Delta x_4 = a \cos \varphi + b \sin \varphi \quad (26a)$$

$$\Delta y_4 = c \sin \varphi + b \cos \varphi. \quad (27a)$$

Die beiden letzten Parameterdarstellungen gehen durch Elimination der trigonometrischen Funktionen über in die Gleichung:

$$(b^2 + c^2) (\Delta x_4)^2 + (a^2 + b^2) (\Delta y_4)^2 - 2b(a + c) (\Delta x_4) (\Delta y_4) = (b^2 - ac)^2. \quad (31)$$

Gleichung (31) bezieht sich auf Cartesische Koordinaten, welche parallel zum ursprünglich festgelegten Koordinatensystem gerichtet sind und als Ursprung den jeweils betrachteten ideal abgelenkten Bildpunkt haben. Es läßt sich an Hand der Kriterien für Kehlsschnittlinien zeigen, daß die letzte Gleichung im allgemeinen immer eine gegen das Achsenkreuz verdrehte Ellipse darstellt, womit der allgemeine Charakter der durch „monomorphe Ablenk-Aberration“ hervorgerufenen Verzerrungskurven geklärt ist (vgl. Abb. 8). Der Verdrehungswinkel α der Hauptachsen der Verzerrungsellipsen gegen die x - bzw. y -Achse läßt sich berechnen aus der Formel:

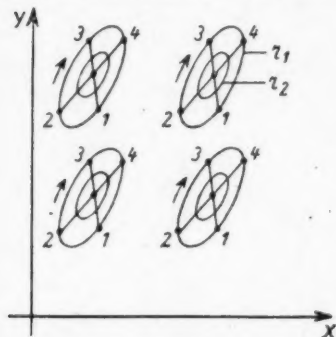


Abb. 8. Die Wirkung der „monomorphen Ablenk-Aberration“ an abgelenkten Bildpunkten

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\alpha &= \frac{2b}{a-c} \\ &= \frac{2XYa_{9,1}}{X^2(a_{7,1}-b_{7,2}) + Y^2(a_{7,2}-b_{7,1})}. \end{aligned} \quad (32)$$

Über den Charakter der „monomorphen Ablenk-Aberration“ wäre noch kurz zusammenfassend zu sagen, daß diese einen Ablenk-Öffnungsfehler darstellt. Öffnungsfehler haben bekanntlich die Eigenschaft, über das ganze Bildfeld konstant zu sein. Das ist auch hier der Fall, wenn wir die augenblicklichen Verhältnisse bei beliebigen zweidimensionalen Ablenkungen betrachten, während sich aber das Aussehen der Verzerrungskurven bei Verändern der Ablenkungen X und Y ebenfalls ändert. Die Größe der Fleckverzerrungen selbst nimmt quadratisch mit den Ablenkungen zu, wächst also sehr rasch bei größeren Ablenkgrößen X und Y .

g) Polymorphe Ablenk-Aberration

Als nächsten Ablenkfehler behandeln wir jenen, der linear von den Ablenkgrößen und quadratisch von der Öffnung eines Elektronenstrahlenbündels abhängt. Seine allgemeinen Bestimmungsgleichungen ergeben sich nach (16b) und (17b) zu:

$$\Delta x_5 = \frac{r^2 X}{(z_0 - z_b)^2} \left(\frac{a_{9,1} + a_{10,1}}{2} + \frac{a_{9,1} - a_{10,1}}{2} \cos 2\varphi \right) + \frac{a_{11,1}}{2(z_0 - z_b)^2} Y r^2 \sin 2\varphi \quad (33)$$

$$\Delta y_5 = \frac{r^2 Y}{2(z_0 - z_b)^2} \left(\frac{a_{11,1} + 2b_{9,1}}{2} + \frac{-2b_{9,1} + a_{11,1}}{2} \cos 2\varphi \right) + \frac{a_{10,1}}{(z_0 - z_b)^2} X r^2 \sin 2\varphi \quad (34)$$

Zunächst zeigen wir die Gleichungen (33) und (34), daß bei diesem Ablenkfehler der Mittelstrahl ($r = 0$) eines kegeligen Elektronenstrahlenbündels unverzerrt bleibt, also auf den Idealbildpunkt gelangt, während alle anderen Strahlen mit endlicher Öffnung ($r \neq 0$) Aberrationen erfahren (vgl. Abb. 9). Bevor wir unsere

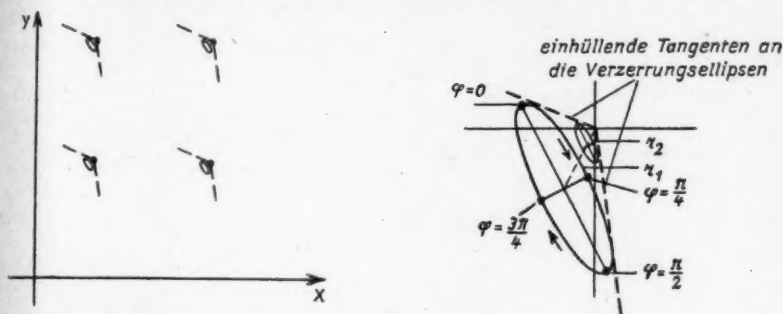


Abb. 9. Die Wirkung der „polymorphen Ablenk-Aberration“ an abgelenkten Bildpunkten. Rechts ein verzerrter Bildpunkt stark vergrößert herausgezeichnet

Untersuchungen weiter fortführen, sei wieder eine vereinfachte Schreibweise der Fehlergleichungen eingeführt und zwar setzen wir:

$$d = \frac{r^2 X (a_{9,1} + a_{10,1})}{2 (z_0 - z_b)^2} \quad (35)$$

$$e = \frac{r^2 X (a_{9,1} - a_{10,1})}{2 (z_0 - z_b)^2} \quad (36)$$

$$f = \frac{r^2 Y a_{11,1}}{2 (z_0 - z_b)^2} \quad (37)$$

$$g = \frac{r^2 Y (a_{11,1} + 2 b_{9,1})}{4 (z_0 - z_b)^2} \quad (38)$$

$$h = \frac{r^2 Y (-2 b_{9,1} + a_{11,1})}{4 (z_0 - z_b)^2} \quad (39)$$

$$i = \frac{r^2 X a_{10,1}}{(z_0 - z_b)^2} \quad (40)$$

Nunmehr können mit Hilfe der letzten sechs Zusammenfassungen die Fehlergleichungen (33) und (34) in die einfache übersichtliche Form gebracht werden:

$$\Delta x_s = d + e \cos 2 \varphi + f \sin 2 \varphi \quad (33a)$$

$$\Delta y_s = g + h \cos 2 \varphi + i \sin 2 \varphi, \quad (34a)$$

die wir unseren weiteren Untersuchungen zugrunde legen wollen.

Zunächst fragen wir nach dem Charakter der entstehenden Verzerrungskurven durch „polymorphe Ablenk-Aberration“. Hierfür formen wir die Parameterdarstellungen (33a) und (34a) auf Cartesische Koordinaten (welche durch den Idealbildpunkt gelegt sind und durch Translation aus dem unabgelenkten Koordinatenkreuz hervorgehen) um und erhalten dann folgende Gleichung:

$$(h^2 + i^2) (\Delta x_s - d)^2 + (e^2 + f^2) (\Delta y_s - g)^2 - 2(i f + e h) (\Delta x_s - d) (\Delta y_s - g) = (i e - f h)^2. \quad (41)$$

Die Gleichung (41) stellt im allgemeinen verdrehte und zugleich verschobene Ellipsen gegen das gewählte Achsenkreuz dar. Die Größe der Verschiebung in der x -Richtung hat den Betrag d und die Größe der Verschiebung in der y -Richtung hat den Betrag g . Der Neigungswinkel α der Hauptachsen dieser Verzerrungsellipsen gegen die x - bzw. y -Achse ist bestimmbar aus der Beziehung:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2(f + eh)}{(e^2 + f^2) - (h^2 + i^2)}. \quad (42)$$

Die Größen d, e, f, g, h und i sind abhängig von der Öffnung und den Ablenkgrößen. Ist die Lage und Größe der durch „polymorphe Ablenk-Aberrationen“ hervorgerufenen Verzerrungsellipsen für vorgegebene Ablenkgrößen X und Y und vorgegebene Öffnung r zu ermitteln, dann haben wir nur deren Werte in (35) bis (40) einzusetzen, um e bis i als eindeutig bestimmte Konstante zu erhalten, die in Gleichung (41) und (42) einzusetzen sind. Ist dies geschehen, dann sind die interessierenden Verzerrungsellipsen bereits eindeutig bestimmt.

h) Kaustische Ablenk-Verformung

Nunmehr kommen wir zum letzten Ablenkfehler, der gleichzeitig von allen drei charakteristischen Fehlerbestimmungsvariablen, also der Öffnung, den Bildpunktkoordinaten und den Ablenkgrößen abhängt (vgl. Abb. 10). Seine allgemeinen Bestimmungsgleichungen sind nach (16b) und (17b) gegeben durch:

$$x_e = \frac{x_b X r \cos \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{12,1} - \frac{2 a_{9,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{x_b Y r \sin \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{13,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{y_b Y r \cos \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{14,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{y_b X r \sin \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{15,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b} \right) \quad (43)$$

$$y_e = \frac{y_b Y r \sin \varphi}{z_0 - z_b} \left(b_{12,1} - \frac{2 b_{9,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{y_b X r \cos \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{15,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{x_b X r \sin \varphi}{z_0 - z_b} \left(b_{14,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{x_b Y r \cos \varphi}{z_0 - z_b} \left(a_{13,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \right). \quad (44)$$

Sind die Fehlerkonstanten bzw. Systemkonstanten in (43) und (44) gleich Null, so behält die Kaustik, die ja bekanntlich als Hüllfläche der Bildstrahlen definiert ist, ihre Form über das ganze abgelenkte Bildfeld unverändert bei, während sie aber ihre Form ändert, falls der hier behandelte Fehler nicht verschwindet. Es tritt daher durch diesen eine Verformung der Kaustik ein, weshalb wir die Bezeichnung „Kaustische Ablenk-Verformung“ wählen.

Zunächst zeigen die Gleichungen (43) und (44), daß der Mittelstrahl eines kegeligen Elektronenstrahlenbündels ($r = 0$) keine Fehlableitung erfährt, wohl aber alle anderen Elektronenstrahlen mit endlicher Öffnung ($r \neq 0$). Die Fehlableitungen nehmen linear mit der Öffnung, den Bildpunktkoordinaten und den Ablenkgrößen zu. Bevor wir den allgemeinen Charakter der durch die „Kaustische Ablenk-Verformung“ hervorgerufenen Bildfehlerkurven näher untersuchen, soll wieder eine vereinfachte Schreibweise der Gleichungen (43) und (44) eingeführt werden. Und zwar setzen wir:

$$k = \frac{x_b X r}{z_0 - z_b} \left(a_{12,1} - \frac{2 a_{9,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{y_b Y r}{z_0 - z_b} \left(a_{13,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \right) \quad (45)$$

$$l = \frac{x_b Y r}{z_0 - z_b} \left(a_{13,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{y_b X r}{z_0 - z_b} \left(a_{15,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b} \right) \quad (46)$$

$$m = \frac{y_b Y r}{z_0 - z_b} \left(b_{12,1} - \frac{2 b_{9,1}}{z_0 - z_b} \right) + \frac{x_b X r}{z_0 - z_b} \left(b_{14,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b} \right). \quad (47)$$

Unter Benutzung dieser drei letzten Abkürzungen gewinnen die Fehlergleichungen (43) und (44) jetzt das einfache Aussehen:

$$\Delta x_0 = k \cos \varphi + l \sin \varphi \quad (43a)$$

$$\Delta y_0 = m \sin \varphi + l \cos \varphi. \quad (44a)$$

Die Parameterdarstellungen (43a) und (44a) gehen durch Elimination der darin enthaltenen trigonometrischen Funktionen über in die auf Cartesische Koordinaten (gelegt durch den betrachteten Bildpunkt mit Achsenrichtungen parallel zum un-abgelenkten Koordinatensystem) bezogene Gleichung:

$$(l^2 + m^2) (\Delta x_0)^2 + (l^2 + k^2) (\Delta y_0)^2 - 2l(m+k) (\Delta x_0) (\Delta y_0) = (mk - l^2)^2. \quad (48)$$

Diese nun gefundene allgemeine Gleichung der Verzerrungsfiguren stellt wieder im allgemeinen die Gleichung von schiefliegenden Ellipsen dar, deren Hauptachsenneigungswinkel α gegen die x - bzw. y -Achse des zugrunde gelegten Koordinatensystems aus der Beziehung

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2l}{k-m} = \frac{2\left(\frac{Y}{X}l_1 + \frac{y_0}{x_0}l_2\right)}{k_1 - m_2 + \frac{y_0}{x_0}\frac{Y}{X}(k_2 - m_1)} \quad (49)$$

zu bestimmen sind.

Ist die Größe und Lage der durch „Kaustische Ablenk-Verformung“ auftretenden Verzerrungsellipsen für einen beliebigen Bildpunkt des ausgedehnten Bildes bei beliebiger Öffnung des zugehörigen Elektronenstrahlenbündels und beliebigen Ablenkgrößen zu bestimmen, dann brauchen nur [mit Hilfe der Gleichungen (45) bis (47)] die Gleichungskonstanten von (48) und (49) ermittelt werden, um durch deren Einsetzung dann das Ergebnis bereits vorliegen zu haben.

Von Interesse ist es, ob diese Verzerrungsellipsen auch zu einfacheren Verzerrungskurven entarten können. Fragen wir zunächst danach, wann Verzerrungskreise auftreten, dann zeigt Gleichung (48), daß dies der Fall ist, wenn

$$k + m = 0 \quad (50)$$

wird, denn es geht dann die Ellipsengleichung (48) über in die Kreisgleichung:

$$(\Delta x_0)^2 + (\Delta y_0)^2 = m^2 + l^2. \quad (51)$$

Zur Diskussion der notwendigen und hinreichenden Kreisbedingung (50) ist es zweckmäßig, diese unter Zuhilfenahme von (45) und (47) elementar auszurechnen. Man erhält dann:

$$\frac{x_0}{y_0} \frac{X}{Y} = - \frac{b_{12,1} + a_{14,1} - \frac{1}{x_0 - x_b} (a_{11,1} + 2b_{0,1})}{a_{12,1} + b_{14,1} - \frac{2}{x_0 - x_b} (a_{0,1} + a_{10,1})}. \quad (50a)$$

Zunächst sagt (50a) aus, daß Verzerrungskreise an gewissen Stellen des abgelenkten ausgedehnten Bildes immer auftreten, da die rechte Seite dieser Gleichung stets einen reellen Ausdruck ergibt. Die Verzerrungskreise sind zuzuordnen den auf einer Geraden liegenden Bildpunkten, welche durch den Koordinatenursprung geht, wobei die Neigung dieser Geraden verschieden für verschiedene Ablenkgrößen X und Y ist.

Weiter wollen wir noch die Frage untersuchen, unter welchen Bedingungen die Verzerrungsellipsen zu Verzerrungsgeraden degenerieren können. Diese Untersuchung geschieht wieder am einfachsten, indem aus der Beziehung

$$\Delta x_0 = C \Delta y_0 \quad (52)$$

(C = konstanter Proportionalitätsfaktor) durch entsprechenden Vergleich der Gleichungen (43a) und (44a) für C erhalten wird:

$$C = \frac{l}{m} = \frac{k}{l}, \quad (53)$$

woraus sich die Bedingung ermitteln läßt, die die Kennzeichnung für das Auftreten von Verzerrungsgeraden gibt.

$$m k = l^2. \quad (54)$$

Diese Geradenbedingung müssen wir noch elementar ausrechnen, da sie sich zu einer Diskussion in der obigen Form nicht eignet. Bevor dies durchgeführt werde, führen wir eine vereinfachte Schreibweise für die Klammerausdrücke der in (45) bis (47) auftretenden Systemkonstanten ein. Und zwar setzen wir:

$$k_1 = a_{12,1} - \frac{2 a_{0,1}}{z_0 - z_b} \quad (55)$$

$$k_2 = a_{14,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \quad (56)$$

$$l_1 = a_{13,1} - \frac{a_{11,1}}{z_0 - z_b} \quad (57)$$

$$l_2 = a_{15,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b} \quad (58)$$

$$m_1 = b_{12,1} - \frac{2 b_{0,1}}{z_0 - z_b} \quad (59)$$

$$m_2 = b_{14,1} - \frac{2 a_{10,1}}{z_0 - z_b}. \quad (60)$$

Mit Hilfe der Zusammenfassungen (55) bis (60) erhält die Geradenbedingung (54) dann folgendes Aussehen:

$$\frac{x_b}{y_b} = \frac{\frac{k_1 m_1 + k_2 m_2}{2} - l_1 l_2 \pm \sqrt{\left(\frac{k_1 m_1 - k_2 m_2}{2}\right)^2 - l_1 l_2 (k_1 m_1 + k_2 m_2) + k_2 m_1 \left(\frac{Y}{X} l_1\right)^2 + k_1 m_2 \left(\frac{X}{Y} l_2\right)^2}}{\frac{Y}{X} l_1^2 - \frac{X}{Y} k_1 m_2} \quad (61)$$

Gleichung (61) sagt aus, daß — falls ihre rechte Seite reell ist — es dann immer auf dem ausgedehnten abgelenkten Bildfeld zwei durch den Koordinatenursprung gehende Gerade gibt, auf welchen sämtliche Bildpunkte zu unendlichen dünnen Verzerrungsellipsen, also Verzerrungsgeraden deformiert werden. Die Neigung der Verzerrungsgeraden ist selbstverständlich nicht identisch mit der Neigung dieser Bildpunktfolge, sondern bestimmt sich so wie bei den Verzerrungsellipsen aus der Gleichung (49).

Es kann ferner aus (61) entnommen werden, daß das mögliche Auftreten von Verzerrungsgeraden nicht allein von den Systemkonstanten k_1 , k_2 , l_1 , l_2 , m_1 , m_2

abhängt, die sich zwangsläufig aus der Wahl der gekreuzten Ablenkssysteme ergeben, sondern auch von der Größe der vorgenommenen Ablenkungen X und Y . Durch Verändern der Ablenkgrößen wird der Wert der Wurzel in (61) geändert, die entweder reell oder imaginär werden kann. Auch die Neigung der Bildpunktfolgen, auf denen Verzerrungsgerade auftreten, ist abhängig von den Ablenkgrößen X und Y .

4. Schlußbemerkungen

In den früheren Kapiteln wurde gezeigt, daß es sechs Ablenk-Abbildungsfehler dritter Ordnung bei der Ablenkung eines ausgedehnten Bildes durch zwei gekreuzte elektrische Ablenkssysteme gibt. Diese Fehler wurden im einzelnen näher untersucht und zwar unter der Voraussetzung, daß dabei jeweils sämtliche anderen Ablenkfehler als nicht vorhanden angesehen werden. Tatsächlich ist es aber so, daß alle sechs Ablenkfehler gleichzeitig auftreten und sich diese additiv in der Bildebene zusammensetzen. Die Größe der Gesamtfehlablenkung in der x -Richtung ΔF_x und der Gesamtfehlablenkung in der y -Richtung ΔF_y wird demnach aus folgender Beziehung erhalten:

$$\Delta F_x = \Sigma \Delta x_n = \Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3 + \Delta x_4 + \Delta x_5 + \Delta x_6 \quad (62)$$

$$\Delta F_y = \Sigma \Delta y_n = \Delta y_1 + \Delta y_2 + \Delta y_3 + \Delta y_4 + \Delta y_5 + \Delta y_6. \quad (63)$$

Betrachten wir z. B. einen beliebigen Elektronenstrahl mit den Bildpunktkoordinaten x_b, y_b im unabgelenkten Zustand, so wird durch dessen zweidimensionale Ablenkung dann der tatsächliche Auftreffpunkt in der Bildebene z_b nach den folgenden Formeln berechnet werden können:

$$(x)_b = x_b + X + \Sigma \Delta x_n \quad (64)$$

$$(y)_b = y_b + Y + \Sigma \Delta y_n. \quad (65)$$

Da die einzelnen Ablenkfehler von Produktkombinationen zwischen Öffnung, Bildpunktcoordinate und Ablenkgröße abhängen, diese Produktkombinationen aber stets noch mit Systemkonstanten multipliziert sind, wird daher die Größe der auftretenden Ablenkfehler an sich durch die Wahl der gekreuzten Ablenkssysteme beeinflusst. Die gesonderte Untersuchung der Ablenkfehler hat unter anderem den Vorteil, jeweils für die gerade benutzten Ablenkssysteme feststellen zu können, welche Ablenk-Abbildungsfehler besonders groß und welche gegebenenfalls vernachlässigbar klein werden. Will man daher bei der Ablenkung eines ausgedehnten Bildes die am störendsten Verzerrungen herabsetzen, dann weiß man an Hand der Bildfehlertheorie sofort, welche Systemkonstanten dann kleiner werden müssen. Die weitere Untersuchung wird sich dann darauf beschränken, wie man die Form und Lage der gekreuzten Ablenkssysteme ändern muß, um die in Frage kommenden Systemkonstanten zu einem Minimum zu machen.

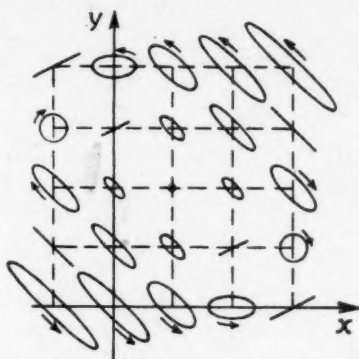


Abb. 10. Die Wirkung der „kaustischen Ablenkverformung“ an abgelenkten Bildpunkten (Schnittpunkte eines Koordinatennetzes)

In den „allgemeinen Untersuchungen“ ist darauf hingewiesen, daß die hier entwickelte Theorie zu deren praktischer Verwertung bei Verwendung beliebig gestalteter gekreuzter Ablensysteme bloß vier Feldaufnahmen und bei Benutzung symmetrischer Ablensysteme nur deren zwei nötig macht. Es hat sich gezeigt, daß die Ermittlung der Fehlerkonstanten $a_{i,k}$ und $b_{i,k}$ aus den aufgenommenen Feldbildern im Durchschnitt eine kürzere Zeit beansprucht, als die Feldaufnahmen selbst.

In diesem Zusammenhang erwähnen wir noch, daß bei der Aufnahme der durch das Ablensystem I hervorgerufenen Potentialverteilung φ_1 auch die Ablenkplatte des Ablensystems II in den elektrolytischen Trog, und zwar spannungslos gebracht werden muß. Das Umgekehrte gilt bei der Aufnahme der Potentialverteilung φ_2 .

Weitere Literatur:

- W. Glaser, Z. Physik **111**, 357 (1938).
- G. Wendt, Z. Physik **118**, 593 (1942).
- W. Flechsig, Fernseh A.-G. Hausm. 1, April 1939.
- R. Herzog, Z. Physik **113**, 166 (1939).
- A. Recknagel, Z. Physik **111**, 61 (1938).
- J. Himpan, Telefunkenröhre 16, Aug. 1939.
- J. Himpan, ETZ **63**, Heft 29/30 (1942).
- G. Wendt, Z. Physik **119**, 423 (1942).

Suresnes (Seine), France, Hôtel „Astor“, 19 bis, rue du Mont Valérien.

(Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1950.)

**Berichtigung zu der Arbeit von Walter Glaser:
„Berechnung der optischen Konstanten starker magnetischer
Elektronenlinsen“**

Ann. Physik (6) 7, 213 (1950)

Auf Seite 223 soll es in der 8. Zeile von unten statt (79) richtig (78) heißen.

In Formel (81) fehlt rechts der Faktor r .

In (85), (86), (95) und (96) heißt es statt σ^1 richtig σ^2 , worauf uns Herr F. Lenz (Düsseldorf) freundlicherweise aufmerksam gemacht hat.

Wien, Institut für angewandte Physik der Technischen Hochschule und Berlin,
Abt. f. Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.

(Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1950.)

Adol
L.
Sta
And
15
Artr
ba
den
Se
St
fle
W
Me
To
eir
dü
vo
28
Auw
fer
ru

Bec
un
ge
ni
Bin
Boc
vo
Böc
fa
gr
rö
B
Sc

Namenregister 1950/51

6. Folge, Band 7—8

A

Adolph, R., Kneser, H. O. u. Schulz, I., Die Eigenfrequenzen zylindrischer Stahlstäbe 8, 99.

Andrejewski, W. vgl. Meixner, J. 7, 157.

Artmann, Kurt, Beugung an einer einbackigen Blende endlicher Dicke und der Zusammenhang mit der Theorie der Seitenversetzung des totalreflektierten Strahles 7, 209. — Brechung und Reflexion einer seitlich begrenzten (Licht-) Welle an der ebenen Trennfläche zweier Medien in Höhe des Grenzwinkels der Totalreflexion 8, 270. — Zur Reflexion einer seitlich begrenzten Lichtwelle am dünneren Medium in einigem Abstand vom Grenzwinkel der Totalreflexion 8, 285.

Auwärter, M. u. Kussmann, A., Über ferromagnetische Platin-Mangan-Legierungen 7, 169.

B

Bechert, Karl, Theorie der Zündgrenzen und der Zündung von brennbaren Gasgemischen 7, 113. — Ansätze zu einer nichtlinearen Elektrodynamik 7, 369.

Bingel, W. vgl. Hückel, E. 8, 391.

Bock, Herbert, Über die Wärmeleitung von Gasgemischen 8, 134.

Böer, Wolfgang, Einige zusammenfassende Bemerkungen über Stromgrößenmessungen mittels Elektronenröhrenverstärker 7, 193. — Über die Beschneidung des Rauschspektrums bei Schwingungskreisen (Eine Ergänzung

zu einer Arbeit von R. Feldtkeller.) 8, 87.

Bopp, F. vgl. Sommerfeld, A. 8, 41.

Borchert, R., Die Größe der effektiven Ionisierungsspannung in der Quecksilberhochdruckentladung 7, 321. — Die Entstehung des Kontinuums in der Quecksilberhochdruckentladung und die Größe ihrer mittleren Anregungsspannung 7, 332.

Broser, Immanuel u. Warminsky, Ruth, Zur Theorie der Lumineszenz und der elektrischen Leitfähigkeit von Kadmiumsulfidkristallen 7, 289.

C

Czerny, M., Kofink, W. u. Lippert, W., Bolometer geringer Trägheit 8, 65.

D

Dänzer, H., Zur Theorie des Schrot- und Johnson-Effektes 8, 176.

Degner, W. vgl. Schreiber, H. 7, 275.

E

Eckardt, A. u. Lindig, O., Ausleuchtung von Phosphoren durch Ultraschall 7, 410.

Epheser, H. u. Schlomka, T., Flächengrößen und elektrodynamische Grenzbedingungen bei bewegten Körpern 8, 211.

F

Falkenhagen, H. u. Jacob, H., Bemerkungen zur Theorie der Elektrostriktion in Onsager-Flüssigkeiten 8, 105.

Fischer, Johannes, Zur Definition der magnetischen Größen 8, 55.

Försterling, Karl u. Wüster, Hans-Otto, Über die Reflexion in einem inhomogenen Medium 8, 129.

Fragstein, C. v., Energieübergang an der Grenze zweier absorbierender Medien mit einer Anwendung auf die Wärmestrahlung in absorbierenden Körpern 7, 63.

Freymark, Helmut, Über ein neues Bandensystem des C_2 -Moleküls im Ultravioletten 8, 221.

G

Geerk, J. vgl. Neuert, H. 8, 93.

Giesekus, Hanswalter, Das Linienspektrum der kristallinen Salze der Seltenen Erden. I. Die Aufspaltung der Elektronen-Terme der Ionen der Seltenen Erden im Kristallfeld (Statisches Einatom-Modell), insbesondere beim Bromat-Enneahydrat 8, 350. — Das Linienspektrum der kristallinen Salze der Seltenen Erden. II. Die Überlagerung von Schwingungstermen bei den Ionen der Seltenen Erden im Kristallfeld (Dynamisches Einatom-Modell). 8, 373.

Glaser, Walter, Berechnung der optischen Konstanten starker magnetischer Elektronenlinsen 7, 213. — Berichtigung zu der Arbeit „Berechnung der optischen Konstanten starker magnetischer Elektronenlinsen“. Ann. Physik (6) 7, 213 (1950) 8, 423.

Gobrecht, H., Das optische Absorptionsspektrum von Thuliumsulfat 7, 88.

Grassmann, P., Gegenstromkondensation bei gleichzeitigem Stoffaustausch bei Zweistoffgemischen 7, 54.

Grüneisen, E. †, Rausch, K. u. Weiß, K., Zur Elektrizitäts- und Wärmeleitung von Wismut-Einkristallen im transversalen Magnetfeld 7, 1.

H

Hahn, Dietrich, Über den sogenannten Interferenzvorgang im Quinckeschen Rohr 7, 81.

Hauffe, Karl, Fehlordnungserscheinungen und Platzwechselsvorgänge in elektronenleitenden Mischphasen 8, 201.

Hautot, A., Bemerkung zu der Abhandlung von J. M. Keller, K. Maetzig und F. Möglich: Über die Kinetik des photographischen Entwicklungsprozesses unter besonderer Berücksichtigung rasch arbeitender kombinierter Fixierentwickler (Ann. Physik (6) 1, 301–316 (1947)) 7, 110.

Havas, Peter, Prozesse zwischen leichten Teilchen nach der Diracschen Theorie. Eine Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von B. Koekel 7, 413.

Heide, Hans Gunther, Zum Lorentzfaktor für Drehkristallverfahren 8, 240.

Herforth, Lieselott, Zur Fluoreszenzanregung organischer Substanzen durch Alphaeteilchen und Gammastrahlen 7, 312.

Heywang, Walter, Reflexionseffekte bei der nichtlinearen Theorie der Supraleitung 8, 187.

Himpan, Joseph, Elektronenoptische Theorie der Ablenkung eines ausgedehnten elektronenoptischen Bildes mittels gekreuzter elektrischer Ablensysteme 8, 405.

Höhler, G., Ferromagnetismus als Einstein-Kondensation der Blochschen Spinwellen 7, 93.

Hückel, E. u. Bingel, W., Ein quantenmechanisches eindimensionales Modell für spezielle lineare endliche Molekülketten (als denkbare Modell für Kraftwirkungen zwischen Genmolekülen im Protoplasma) 8, 391.

J

Jacob, H. vgl. Falkenhagen, H. 8, 105.

K

Kneser, H. O., vgl. Adolph, R. 8, 99.
Koch, Bernhard u. Neuert, Hugo,
Über das Auftreten ungeordneter Elek-
tronenschwingungen (Rauschen) in einer
elektrodenlosen Hochfrequenzentladung
unter dem Einfluß eines statischen
Magnetfeldes 7, 97.

Kockel, B., Ordnungs-Unordnungs-Um-
wandlungen 7, 18.

Kofink, W. vgl. Czerny, M. 8, 65.

Kretschmann, Erich, Nachtrag zu
meiner „Bemerkung zur klassischen
Elektronentheorie“, Ann. Physik (6) 4,
331–334, (1949) 8, 220.

Krug, W. u. Lau, E., Ein Interferenz-
mikroskop für Durch- und Auflicht-
beobachtungen 8, 329.

Kussmann, A. vgl. Auwärter, M. 7,
169.

Kussmann, A. u. Rittberg, G. Gräfin
v., Über magnetische Eigenschaften von
Platin-Eisen-Legierungen. II. 7, 173.

L

Lau, E. vgl. Krug, W. 8, 329.

Lehmann, H., Zur Regularisierung der
klassischen Elektrodynamik 8, 109.

Lenz, Friedrich, Annäherung von rota-
tionssymmetrischen Potentialfeldern mit
zylindrischen Äquipotentialflächen
durch eine analytische Funktion 8, 124.

Lindig, O. vgl. Eckardt, A. 7, 410.

Lippert, W. vgl. Czerny, M. 8, 65.

Lüders, Gerhart, Der Starkeffekt des
Wasserstoffs bei kleinen Feldstärken 8,
301. — Über die Zustandsänderung
durch den Meßprozeß 8, 322.

Lyons, Detlof, Diffusion thermischer
Neutronen. (Exakte Theorie mit Be-
rücksichtigung der Anisotropie der Ein-
zelstreuung.) 8, 156.

M

Meiner, Arthur, Zum 85. Geburtstage
am 28. Juni 1950 7, 273.

Meixner, J. u. Andrejewski, W.,
Strenge Theorie der Beugung ebener

elektromagnetischer Wellen an der voll-
kommen leitenden Kreisscheibe und an
der kreisförmigen Öffnung im voll-
kommen leitenden ebenen Schirm 7,
157.

Müller, Henning, Über die Grundlagen
der Thermodynamik irreversibeler Pro-
zesse 7, 73. — Zur Frage intermediärer
Statistiken 7, 420.

N

Neuert, H., Über den Mechanismus des
Entladungsvorgangs bei den übergroßen
Impulsen in reinen Dampfzählern 8, 341.

Neuert, H. u. Geerk, J., Über das Ver-
halten von Zählrohren mit NH_3 -Füllung
8, 93.

Neuert, Hugo vgl. Koch, Bernhard
7, 97.

Niekisch, E. A., Zur Photoleitfähigkeit
von Cadmiumsulfid-Einkristallen bei
tiefen Temperaturen 8, 291.

P

Passoth, Gerhard, Über den Tempe-
raturkoeffizienten der Voltaspannung
des Systems Cu/CuSO_{4aq} 7, 279.

R

Ramberg, E. vgl. Sommerfeld, A. 8,
46.

Rausch, K. vgl. Grüneisen, E. † 7, 1.
Rittberg, G. Gräfin v. vgl. Kuß-
mann, A. 7, 173.

Ruch, Ernst, Der Einfluß einer Blende
in Rohren auf das Feld einer einfallenden
elektromagnetischen Welle 7, 248.

Runge, Iris, Zum Ordnungsproblem in
Mischkristallen 7, 129. — Über eine
statistische Teilfrage zum Ordnungs-
problem der 2-dimensionalen binären
Mischkristalle 7, 240.

S

Saar, Erwin, Modellversuche zum Tröpf-
chenmodell des Atomkerns 8, 253.

Sanner, Hans-Georg, Untersuchungen
über die spektrale Empfindlichkeit von
Selen-Photoelementen 7, 416.

- Schlomka, T. vgl. Epheser, H., 8, 211.
 Schlomka, Teodor, Zur Berechnung des elektromagnetischen Feldes bewegter Körper 7, 228. — Das Ohmsche Gesetz bei bewegten Körpern 8, 246.
 Schreiber, H. u. Degner, W., Ein neues Verfahren für die akustisch-optische Bildwandlung 7, 275.
 Schult, Heinz †, vgl. Senftleben, Hermann, 7, 103.
 Schulz, I. vgl. Adolph, R. 8, 99.
 Senftleben, Hermann u. Schult, Heinz †, Der Einfluß magnetischer Felder auf die Transporterscheinungen in Gasen (Diffusion) 7, 103.
 Sommerfeld, A. u. Bopp, F., Zum Problem der Maxwellschen Spannungen 8, 41.
 Sommerfeld, A. u. Ramberg, E., Das Drehmoment eines permanenten Magneten im Felde eines permeablen Mediums 8, 46.

W

- Warminsky, Ruth, vgl. Broser, Immanuel 7, 289.

Weiß, K. vgl. Grüneisen, E. † 7, 1.

Wolf, Irmgard, Untersuchungen über die Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit von Selen-Photoelementen durch Photostrom und Außenwiderstand 8, 30.

Wolter, Hans, Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Abbildung nichtabsorbierender Objekte 7, 33. — Zur Abbildung zylindrischer Phasenobjekte elliptischen Querschnitts 7, 141. — Verbesserung der abbildenden Schlierenverfahren durch Minimumstrahlkennzeichnung 7, 182. — Die Minimumstrahlkennzeichnung als Mittel zur Genauigkeitssteigerung optischer Messungen und als methodisches Hilfsmittel zum Erweitern des Strahlbegriffes 7, 341. — Zweidimensionale Farbschlierenverfahren 8, 1. — Physikalische Begründung eines Farbenkreises und Ansätze zu einer physikalischen Farbenlehre 8, 11.

Wüster, Hans-Otto vgl. Försterling, Karl 8, 129.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 19.
 für den Anzeigenteil: Ernst Wöllnitz (Arbeitsgemeinschaft medizinischer Verlage G.m.b.H.), Berlin C 2, Neue Grünstraße 18, Fernruf: 52 20 97. Z. Z. gilt Anzeigenpreislise Nr. 1.
 Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B, Fernruf: 63 105, 63 106.
 (IV/5/1) Paul Dünnhaupt, Köthen L 16/51 Lizenz-Nr. 410 / G.N. 410

† 7. 1.

gen über
den Emp
ementen
enwider

and the

bbildung
, 33. -

Phasen

ts 7, 147

n Schlie

ahlkenn

mmstrahl

Genauig

ngen und

n Erman

- Zwi

ahren t

ng eine

u eine

11.

erliss

Vog 10

.b. 2.

e Nr. 1

6370

, N. 400